

SÉRIE A, N° 1344

N° D'ORDRE :

2213

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. A. BOGROS**

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA VAPEUR DE LITHIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 Janvier 1932 devant la Commission d'examen

|                 |                     |
|-----------------|---------------------|
| MM. COTTON..... | <i>Président.</i>   |
| E. BLOCH.....   | } <i>Examineurs</i> |
| MAUGUIN.....    |                     |

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1932







SÉRIE A, N° 1344

N° D'ORDRE :

2213

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. A. BOGROS**

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA VAPEUR DE LITHIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

**Soutenues le Janvier 1932 devant la Commission d'examen**

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| MM. COTTON..... | <i>Président.</i>    |
| E. BLOCH.....   | } <i>Examineurs.</i> |
| MAUGUIN.....    |                      |

---

**PARIS**

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS**

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—  
1932

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

*Doyen*..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

*Doyen honoraire*.... M. MOLLIARD.

*Profess. honoraires.* { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.  
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.  
A. FERNBACH.

|                               |                                           |
|-------------------------------|-------------------------------------------|
| E. GOURSAT.....               | Analyse supérieure et algèbre supér.      |
| N.....                        | Mécanique physique et expérimentale.      |
| P. JANET.....                 | Electrotechnique générale.                |
| F. WALLERANT...               | Minéralogie.                              |
| P. PAINLEVÉ.....              | Mécanique anal. et mécanique céleste.     |
| M. CAULLERY.....              | Zoologie (Evolution des êtres organisés)  |
| ÉMILE BOREL.....              | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
| H. ABRAHAM.....               | Physique.                                 |
| M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                     |
| E. CARTAN.....                | Géométrie supérieure.                     |
| GABRIEL BERTRAND              | Chimie biologique.                        |
| JEAN PERRIN.....              | Chimie physique.                          |
| L. LAPICQUE.....              | Physiologie générale.                     |
| M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.       |
| G. URBAIN.....                | Chimie générale.                          |
| L. MARCHIS.....               | Aviation.                                 |
| E. VESSIOT.....               | Théorie des fonct. et th. des transf.     |
| A. COTTON.....                | Physique générale.                        |
| J. DRACH.....                 | Application de l'analyse à la géométrie.  |
| CHARLES FABRY...              | Physique.                                 |
| R. LESPIEAU.....              | Théories chimiques.                       |
| P. PORTIER.....               | Physiologie comparée.                     |
| CHARLES PÉREZ...              | Zoologie.                                 |
| E. BLAISE.....                | Chimie organique.                         |
| P.-A. DANGEARD..              | Botanique.                                |
| RÉMY PERRIER....              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).         |
| LÉON BERTRAND...              | Géolog. structurale et géolog. appliquée. |
| E. RABAUD.....                | Biologie expérimentale.                   |
| G. JULIA.....                 | Mathématiques générales.                  |
| PAUL MONTEL.....              | Mécanique rationnelle.                    |
| V. AUGER.....                 | Chimie appliquée.                         |
| P. WINTREBERT..               | Anatomie et histologie comparées          |
| O. DUBOSCO.....               | Biologie maritime.                        |
| EUGÈNE BLOCH...               | Physique théorique et phys. céleste.      |
| A. MAILHE.....                | Etude des combustibles.                   |
| L. LUTAUD.....                | Géogr. physique et géol. dynamique.       |
| HENRI VILLAT...               | Mécanique des fluides et applications.    |
| CH. JACOB.....                | Géologie.                                 |
| P. PASCAL.....                | Chimie minérale.                          |
| LÉON BRILLOUIN..              | Théories physiques.                       |
| E. ESCLANGON...               | Astronomie.                               |
| H. BENARD.....                | Mécanique expérimentale des fluides.      |
| C. MAUGUIN.....               | Minéralogie.                              |
| L. BLARINGHEM...              | Botanique.                                |
| A. GUILLIERMOND.              | Botanique (P. C. N.).                     |
| A. DENJOY.....                | Math. générale.                           |
| A. DUFOUR.....                | Physique (P. C. N.).                      |
| E. PÉCHARD.....               | Chimie (Ens. P. C. N.).                   |
| A. GUILLET.....               | Physique.                                 |
| M. GUICHARD.....              | Chimie minérale.                          |
| A. MICHEL-LEVY...             | Pétrographie.                             |
| A. DEREIMS.....               | Géologie.                                 |
| H. MOUTON.....                | Chimie physique.                          |
| L. DUNOYER.....               | Optique appliquée.                        |
| M. JAVILLIER.....             | Chimie biologique.                        |
| ROBERT-LEVY....               | Zoologie.                                 |
| A. DEBIERNE.....              | Radioactivité.                            |
| E. DARMOIS.....               | Physique.                                 |
| G. BRUHAT.....                | Physique.                                 |
| F. PICARD.....                | Zool. (Ev. êtres org.).                   |
| L. JOLEAUD.....               | Paléontologie.                            |
| M. FRECHET.....               | Calcul des probabilités et phys. mathém.  |
| M <sup>me</sup> RAMART-LUCAS  | Chimie organique.                         |
| BEGHIN.....                   | Méc. théor. des fluides.                  |
| FOCH.....                     | Méc. expér. des fluides.                  |
| PAUTHENIER.....               | Physique (P. C. N.).                      |
| VILLEY.....                   | Méc. phys. et expér.                      |
| DE BROGLIE.....               | Théories physiques.                       |
| LABROUSTE.....                | Physique du Globe.                        |
| FREUNDLER.....                | Chimie (P. C. N.).                        |
| PRENANT.....                  | Zoologie.                                 |
| P. JOB.....                   | Chimie générale.                          |
| CHRETIEN.....                 | Optique appliquée.                        |

R. UNIV.  
BIBLIOTHEEK  
LEIDEN

*Secrétaire*..... A. PACAUD

A LA MÉMOIRE DE MON FRÈRE

A MA MÈRE



À LA MÉMOIRE DE MON MAÎTRE

LÉON LORION

A MES MAÎTRES

du Lycée Blaise Pascal à Clermont-Ferrand  
et de l'Ecole Normale Supérieure.

*Hommage de profonde reconnaissance.*



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA VAPEUR DE LITHIUM

Par A. BOGROS

## INTRODUCTION

Ayant été amené, sur les conseils de M. E. Bloch, à m'occuper de la production des jets atomiques et notamment à reproduire les expériences de M. Dunoyer sur le sodium <sup>(1)</sup>, je me suis proposé d'appliquer une technique analogue à l'étude de la résonance optique de la vapeur de lithium qui n'avait pas été observée jusqu'alors. Cette méthode paraissait s'imposer dans le cas de lithium, en raison de la grande activité chimique de ce métal. En effet sa tension de vapeur n'atteint une valeur suffisante pour permettre l'étude de ses propriétés optiques qu'au delà de 500°. Or dès cette température sa vapeur attaque énergiquement le verre et le quartz. Il paraît donc difficile de faire cette étude sur une masse gazeuse en équilibre à une température déterminée dans un récipient clos. Mais on conçoit qu'il soit possible de produire au centre d'un récipient transparent un jet d'atomes qui n'en vienne pas toucher les parois et sur lequel un grand nombre d'observations et de mesures optiques soient possibles. C'est ce que j'ai pu effectivement réaliser. Mais j'ai d'autre part été conduit à préciser au point de vue théo-

(1) L. DUNOYER, *C. R.*, **152** (1911), p. 592 ; *Le Radium*, **10** (1913), p. 400.

rique et expérimental quelques-unes des propriétés de ces jets considérés en eux-mêmes, et à en déduire des renseignements sur les propriétés de la valeur saturante. Cette étude des jets atomiques de lithium et l'exposé de leur emploi pour la mesure de la pression de vapeur saturante du lithium font l'objet de la première partie de ce travail. La deuxième partie est consacrée aux applications que j'ai pu en faire à l'étude de quelques-unes des propriétés optiques de l'atome de lithium.

---

# PREMIÈRE PARTIE

## JETS ATOMIQUES DE LITHIUM

### CHAPITRE PREMIER

#### Production des jets atomiques.

##### Définition des jets atomiques. Historique.

On connaît différentes sortes de rayons matériels : ils consistent en des corpuscules se propageant dans le vide ou une atmosphère très raréfiée suivant des trajectoires qui restent très voisines sur tout le trajet du rayon. Les rayons cathodiques, les rayons positifs en sont des exemples : les rayons constitués comme ceux-là de particules électrisées ont été les premiers découverts et les plus fréquemment étudiés. Cependant il existe aussi des rayons formés de particules neutres, atomes ou molécules. De tels rayons avaient été observés il y a longtemps déjà dans des lampes à incandescence. Mais c'est M. Dunoier <sup>(1)</sup> qui a montré en 1911 qu'on pouvait obtenir des rayons ou jets <sup>(2)</sup> atomiques de sodium et les utiliser à l'étude de différents phénomènes, notamment de la résonance optique.

Depuis, la technique des rayons atomiques s'est perfec-

<sup>(1)</sup> L. DUNOIER, *C. R.*, 152 (1911), p. 592 ; *Le Radium*, 8 (1911), p. 142.

<sup>(2)</sup> J'emploierai de préférence le terme jet pour les cas où l'ensemble des trajectoires des particules forme un faisceau assez ouvert et de section relativement grande.

tionnée, et ils ont été utilisés dans un grand nombre de recherches expérimentales. Il faut citer en premier lieu celles de Stern <sup>(1)</sup> qui a pu mesurer directement la vitesse des atomes dans un rayon atomique, puis les travaux de Stern et Gerlach et de leurs élèves sur la quantification spatiale et les moments magnétiques atomiques. Appliquée tout d'abord par eux à l'argent <sup>(2)</sup> la méthode de Stern et Gerlach fut étendue ensuite à un grand nombre d'autres éléments, et en

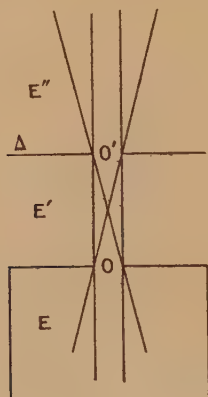


Fig. 1.

particulier au lithium en 1928 <sup>(3)</sup>. J'ai pu moi-même en 1926 <sup>(4)</sup> obtenir des jets atomiques de lithium et observer la résonance optique de ce métal.

Voici le principe très simple de la méthode généralement

<sup>(1)</sup> O. STERN, *Zs. f. Phys.*, 2 (1920), p. 49, 3 (1920), p. 417; *Phys. Zs.*, 21 (1920), p. 582.

<sup>(2)</sup> O. STERN et W. GERLACH, *Zs. f. Phys.*, 8 (1921), p. 110, 9 (1922), p. 349.

<sup>(3)</sup> J. B. TAYLOR, *Zs. f. Phys.*, 52 (1929), p. 846.

<sup>(4)</sup> A. BOGROS, *C. R.*, 183 (1926), p. 124. Il est juste d'observer qu'en 1925 S. WERNER (*Nature*, 116 (1925), p. 574) avait pour l'étude du spectre du lithium ionisé utilisé une technique analogue sans toutefois chercher à obtenir des jets bien définis.

utilisée pour obtenir des jets atomiques. Dans une enceinte E (fig. 1) communiquant par une ouverture O avec un espace E' où l'on maintient une pression très basse, on chauffe le métal à étudier; les atomes du métal sortant de O ont dans E' des trajectoires rectilignes; si on dispose devant O un diaphragme  $\Delta$  percé d'une deuxième ouverture O', qui fait ainsi communiquer l'espace E' avec un troisième espace E'' où la pression est également maintenue très basse, seuls pénétreront dans E'' les atomes qui en passant par O avaient leurs vitesses dirigées vers O'. Leurs trajectoires rectilignes dans E'' seront des droites joignant un des points de O à un des points de O'. Si les dimensions de O et de O' sont petites vis-à-vis de leur distance moyennée, les directions de deux quelconques de ces droites feront entre elles un angle petit, et l'ensemble des atomes se propageant en E'' formera un jet atomique.

### Description de l'appareil employé.

**Principe.** — L'espace E est l'intérieur d'un creuset cylindrique C (fig. 2) chauffé électriquement dans le vide au moyen d'un enroulement conducteur porté par un cylindre de quartz qui entoure le creuset. Celui-ci est placé dans l'axe d'un manchon cylindrique T en cuivre fermé à son extrémité supérieure par un bouchon B qui constitue le diaphragme  $\Delta$  et dans lequel est percée l'ouverture O'. L'espace E' est ainsi compris entre C et B. Le manchon T est lui-même situé à l'intérieur d'une enveloppe transparente S en pyrex qu'il empêche de s'échauffer et d'être souillée sur ses parois latérales par les atomes de lithium sortis du four dans des directions obliques par rapport à l'axe. L'espace E'' est compris entre T et S. E et E' ne communiquent que par l'ouverture O; E' et E'' communiquent par l'ouverture O' et aussi par les ouvertures dont est percé le bouchon B' qui ferme T à son extrémité inférieure.

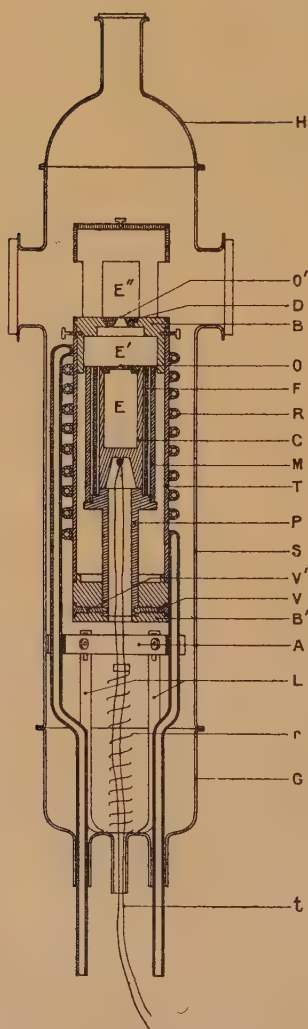


Fig. 2. — Coupe de l'appareil.

Le filament de chauffage et les arrivées de courant ne sont pas figurées.

**Détails.** — *Four dans le vide.* — Le four est constitué par un cylindre F en silice d'environ 25 mm. de diamètre intérieur, 29 mm. de diamètre extérieur et 70 mm. de longueur. Il porte extérieurement un filetage au pas de 2 mm. 5, la profondeur des filets est d'environ 1 mm. Sur ce filetage est enroulé un filament de tungstène (ou de molybdène) de 0 mm. 2 de diamètre.

Ce cylindre dont l'axe est vertical est supporté par un pied P également en silice, qui supporte en outre un manchon isolant M en silice entourant F. Ce pied est percé suivant son axe d'un trou de 12 mm. de diamètre. L'ensemble est situé à l'intérieur d'un tube de cuivre rouge T de 48 mm. de diamètre intérieur, sur lequel est enroulé hélicoïdalement et brasé un tube de cuivre rouge R de 6 mm. de diamètre extérieur qui, parcouru par un courant d'eau, joue le rôle de réfrigérant.

Aux extrémités du tube T s'adaptent deux bouchons en cuivre rouge. Le bouchon supérieur B s'engage à frottement doux dans le tube T et porte un épaulement qui vient s'appuyer sur l'extrémité de T. Il porte en outre deux goujons qui s'engagent dans deux encoches ménagées dans T et fixent l'orientation de B par rapport à T. Ce bouchon est percé d'une ouverture circulaire dans laquelle peuvent s'adapter à frottement dur des diaphragmes D percés de trous de formes diverses. Le bouchon inférieur B' est fixé à T par deux vis latérales. Il supporte la pièce P qui lui est fixée au moyen de deux vis VV'. Il est percé d'un orifice circulaire correspondant au trou de la pièce P, et de deux autres ouvertures cylindriques qui laissent passer les conducteurs amenant le courant au four, isolés au moyen de tubes de silice opaque.

Enfin, par-dessus le bouchon B peut se placer une sorte de lanterne cylindrique percée de 4 fenêtres diamétralement opposées deux à deux.

Le creuset C repose sur P à l'intérieur de F. C'est un

cylindre de fer ou de nickel, divisé en deux compartiments inégaux par une cloison transversale. Le compartiment supérieur qui renferme le métal à étudier, est fermé par un bouchon percé d'une ouverture O qui avec l'ouverture O' définit le jet. Son diamètre est d'environ 18 mm., sa hauteur de 40 mm.

L'ensemble du four et de son enveloppe métallique est placé dans un récipient en verre pyrex S constitué par un manchon cylindrique d'environ 7 cm. 9 de diamètre intérieur et 30 cm. de long. Quatre tubes lui sont soudés normalement, diamétralement opposés deux à deux, leurs axes formant deux diamètres rectangulaires d'une section droite distante de 8 cm. environ de l'extrémité supérieure du manchon, et passant à 1 cm. environ au-dessus de l'ouverture O'.

L'un de ces tubes est relié par une canalisation en verre pyrex au groupe de pompes à condensation qui sera décrit plus loin ; les trois autres, de 3 cm. 5 environ de diamètre intérieur et de 2 cm. environ de longueur sont terminés par des rodages plans sur lesquels on mastique des disques de verre ou de quartz travaillés optiquement, à travers lesquels peuvent se faire l'éclairement et l'observation du jet.

Le manchon S porte à ses deux extrémités des rodages plans sur lesquels viennent se mastiquer : en bas un culot en verre G sur le fond duquel l'ensemble du four et de son enveloppe métallique repose par l'intermédiaire de lames de laiton L formant ressorts. Ces lames sont fixées à un anneau de laiton A, lui-même fixé aux deux tubes du réfrigérant.

Le culot G porte cinq ajutages qui laissent passer : 1° deux tiges de cuivre rouge amenant au four le courant de chauffage, 2° les deux tubes du réfrigérant, 3° les deux fils du couple thermoélectrique t. Un masticage à la picéine permet de réaliser l'étanchéité parfaite de ces sorties. La soudure du couple thermoélectrique est maintenue au contact de la cloison médiane du creuset par un ressort à boudin en laiton r suivant l'axe duquel passent les deux fils du couple, isolés entre eux par des tubes étroits de silice opaque, en tronçons

assez courts pour laisser au couple une souplesse suffisante. L'une des extrémités de  $r$  porte une pince dans laquelle le couple est serré, l'autre extrémité s'appuie sur le fond du culot G.

Sur le manchon et le culot sont soudés huit crochets en pyrex qui permettent d'établir une liaison entre S et G au moyen par exemple d'anneaux en caoutchouc, ce qui est utile en particulier lors du montage, alors que la picéine non encore solidifiée ne serait pas capable de supporter le poids total du four et du culot.

Sur le rodage supérieur du manchon S vient se mastiquer un couvercle H de forme variable suivant la nature des expériences poursuivies. C'est le plus souvent une cloche hémisphérique, à laquelle est soudé à son sommet un tube de 2 cm. de diamètre et de 4 cm. de long portant à son extrémité un rodage plan fermé par une glace mastiquée à la picéine : ce dispositif permet de faire des observations optiques suivant l'axe du four.

L'ensemble de l'appareil est porté par un support de laiton constitué par quatre tiges verticales reposant sur une base formée de deux pièces de laiton croisées munies de quatre vis calantes. Les quatre tiges sont reliées à la base par des entretoises et aux trois quarts environ de leur hauteur par quatre pièces de laiton portant chacune un évidement demi-circulaire. Dans ces évidements viennent reposer les quatre tubes soudés en croix au manchon.

**Appareil à vide.** — Le récipient en pyrex renfermant le four est relié à l'appareil à vide par une canalisation en pyrex de 22 mm. environ de diamètre intérieur. L'appareil à vide comporte une pompe double à palettes fournie par la maison GaiFFE Gallot et Pilon, servant de pompe préliminaire, et un groupe de deux pompes à vapeur de mercure montées en parallèle. Ces pompes, en pyrex<sub>4</sub> sont d'une forme courante, mais de dimensions relativement considérables et de grand

débit. Elles permettent de maintenir dans l'appareil une pression inférieure à  $1/10\,000^{\circ}$  de mm. de mercure. Pour arrêter la vapeur de mercure un piège à air liquide est intercalé sur la canalisation entre les pompes et l'appareil. En outre, sur cette canalisation est soudée une dérivation reliant l'appareil à un tube à décharge I d'assez grandes dimensions (longueur 13 cm. entre électrodes de 2 cm. de diamètre, diamètre environ 6 cm.) dont les électrodes sont reliées aux deux pôles d'une grosse bobine d'induction dont le circuit primaire comprend un interrupteur de Wehnelt. Cette bobine donne dans les conditions où elle est employée des étincelles de 12 cm. dans l'air à la pression atmosphérique. L'appareil étant en fonctionnement, la décharge est totalement arrêtée dans le tube I.

**Circuit de chauffage.** — Le courant de chauffage est fourni par une batterie d'accumulateurs de 120 volts ; son intensité est mesurée par un ampèremètre de contrôle. Elle est réglée au moyen de deux rhéostats ; l'un peu résistant, l'autre à grande résistance placé en dérivation sur le premier.

**Mesure de la température.** — La température du four est mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique platine-platine rhodié dont la soudure est maintenue au contact du fond du creuset ainsi qu'il a été expliqué ; les connexions des deux fils du couple avec le circuit de mesure, extérieures à l'appareil, sont maintenues à 0°. La force électromotrice du couple est mesurée au moyen d'un potentiomètre Carpentier, à l'aide duquel on lui oppose, dans le circuit d'un galvanomètre sensible et de résistance appropriée, une fraction déterminée de la force électromotrice d'un accumulateur. L'appareil ayant été étalonné avant chaque mesure au moyen d'une pile étalon de Weston, on le règle de manière à annuler le courant dans le galvanomètre et on lit directement la force électromotrice du couple. On en déduit la température du four en se repor-

tant à la courbe d'étalonnage  $c'$  qui donne la force électromotrice du couple en fonction de la température du creuset. Cette courbe ne coïncide pas rigoureusement avec la courbe  $c$  qui fait connaître la force électromotrice du couple en fonction de la température de la soudure chaude, la soudure froide étant maintenue à  $0^\circ$  : la température à l'intérieur du creuset est en effet légèrement supérieure à la température du couple placé au contact du fond du creuset. J'ai déterminé cette différence de température en mesurant la force électromotrice du couple dans sa position d'emploi pour deux valeurs connues de la température de l'intérieur du creuset, la température de fusion du zinc d'une part et d'autre part celle de l'antimoine. Dans chaque cas une quantité aussi grande que possible du métal était portée dans le creuset à une température supérieure à son point de fusion, puis le courant de chauffage était coupé et on traçait la courbe de refroidissement du couple. Cette courbe présentait un palier correspondant à la température de fusion du métal. La différence de température ainsi constatée entre le couple et l'intérieur du creuset est fonction croissante de la température, elle est d'environ  $5^\circ$  à la température de fusion du zinc ( $419^\circ,4$ ) et d'environ  $10^\circ$  à la température de fusion de l'antimoine ( $630^\circ,5$ ). J'ai admis que dans les limites d'emploi du four cette correction variait linéairement avec la température et j'ai ainsi déduit la courbe  $c'$  de la courbe  $c$  déjà connue. Étant donnée la grande sensibilité de l'appareil thermoélectrique, la précision de la mesure de la température est limitée par le fait que la différence de température entre l'intérieur du creuset et la soudure n'est pas parfaitement constante. Elle peut varier d'une expérience à l'autre suivant la qualité du contact entre le fond du creuset et le couple, d'une quantité qui peut atteindre 1 ou  $2^\circ$ . On peut donc admettre que la température de l'intérieur du four est connue à  $2^\circ$  près.

**Fonctionnement du four.** — La puissance consommée est d'environ 100 watts pour une température de  $500^{\circ}$ .

Le four étant alimenté par une batterie d'accumulateurs de tension bien constante, il est facile de maintenir la température constante à  $0^{\circ}5$  ou  $1^{\circ}$  près pendant plusieurs heures.

### Obtention des jets atomiques.

*Purification préalable du lithium.* — Le lithium employé est du lithium pur Kahlbaum. Il renferme des traces de sodium qui sont particulièrement faciles à mettre en évidence par l'expérience de résonance (voir plus loin). Pour en débarrasser le lithium, le creuset ayant été rempli de lithium brut est tout d'abord placé à l'intérieur d'un tube de pyrex qui d'un côté se raccorde à la canalisation d'une pompe à vide à huile, et de l'autre est scellé après l'introduction du creuset. Le tube est placé dans un four dont la température est maintenue vers  $650^{\circ}$  pendant deux heures environ. Le tube est alors scellé et n'est brisé qu'au moment de l'utilisation du lithium.

**Marche d'une expérience.** — Le couvercle H de l'appareil étant enlevé ainsi que le bouchon B, on introduit le creuset dans le four, puis on met B en place et on mastique le couvercle. Les circulations d'eau étant ouvertes, et le piège à air liquide refroidi, on met les pompes en marche : au bout d'une dizaine de minutes, la décharge est arrêtée dans le tube indicateur. L'interrupteur du circuit de chauffage est alors fermé. Des dégagements gazeux ne tardent pas à se produire, la pression remonte. Mais au bout d'un temps n'excédant pas 30 à 40 minutes, la décharge est de nouveau arrêtée : on a alors dans l'espace au-dessus de B un jet atomique de lithium défini par l'ouverture du creuset et le diaphragme porté par B ; sur une plaque placée normalement au jet au-dessus de B on obtient un dépôt qui corres-

pond bien à la définition géométrique du jet. Dans certaines expériences, la distance entre l'ouverture du creuset et la plaque réceptrice a atteint plus de 25 cm. sans que le dépôt ait cessé d'avoir l'aspect correspondant à une trajectoire rectiligne des atomes qui le constituaient, depuis l'ouverture du creuset jusqu'à la plaque réceptrice.

---

## CHAPITRE II

### Mesure de la pression de vapeur saturante du lithium.

(Théorie)

On ne possédait, il y a peu d'années encore, aucun renseignement précis sur la pression de vapeur saturante du lithium. Une tentative avait été faite en 1905 par Ruff et Johannsen <sup>(1)</sup> pour déterminer la température d'ébullition du lithium sous la pression atmosphérique, mais leurs expériences avaient seulement montré que cette température est supérieure à 1400°.

#### Méthode.

J'ai pu déterminer cette pression de vapeur, entre 470 et 570°, en utilisant les jets atomiques, par une méthode qui peut être considérée comme un cas particulier de la méthode d'effusion de Knudsen <sup>(2)</sup>, et qui consiste à mesurer le débit d'un jet atomique.

Supposons une enceinte E à la température absolue T occupée par la vapeur d'un corps pur à la pression  $p$ . Les vitesses des molécules sont supposées réparties suivant la loi de Maxwell. La paroi mince qui limite l'enceinte E est percée d'une petite ouverture  $o$  de surface  $s$  (fig. 3). Proposons-nous de calculer le nombre  $\delta v$  de molécules qui sortent de l'enceinte E à travers  $s$  pendant l'intervalle de temps  $dt$  et dont

(1) RUFF et JOHANNSEN, *Berichte d. Chem. Ges.*, 1905, p. 3.601.

(2) KNUDSEN, *Ann. der. Ph.* 28, 1909, p. 999.

les vitesses ont comprises à l'intérieur d'un angle solide infiniment petit  $d\Omega$  pris au voisinage de la normale  $Ox$  à la surface en  $O$ . Pour cela nous allons calculer tout d'abord le nombre de celles de ces molécules dont la composante de vitesse suivant  $ox$  est comprise entre  $u$  et  $u + du$ .

Considérons un cylindre  $C$  de génératrices parallèles à  $Ox$ , s'appuyant sur le contour de l'ouverture  $o$ , et de longueur  $udt$ . Supposons que  $d\Omega$  puisse être considéré comme très petit

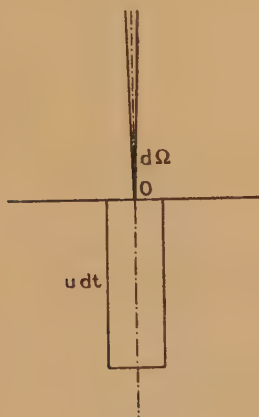


Fig. 3.

devant l'angle solide sous lequel on voit l'ouverture  $o$  d'un point quelconque du cylindre  $c$ , et qu'en outre la longueur  $udt$  soit petite devant le libre parcours moyen d'une molécule. Les molécules que nous voulons dénombrer sont celles contenues au début de l'intervalle de temps considéré dans le cylindre  $c$  et dont les vitesses ont leurs directions comprises à l'intérieur de l'angle solide  $d\Omega$ , avec une composante suivant  $Ox$  comprise entre  $u$  et  $u + du$ . Pour évaluer leur nombre, faisons choix de deux axes,  $Oy$ ,  $Oz$ , déterminant avec  $Ox$  un trièdre trirectangle, appelons  $v$  et  $w$  les composantes de la vitesse d'une molécule suivant  $Ox$  et  $Oz$ . Supposons maintenant (fig. 4) l'angle  $d\Omega$  défini par une pyramide

de sommet  $O$ , dont une arête est  $Ox$ , et dont la section par un plan parallèle au plan  $xOy$  est un rectangle de côtés parallèles aux axes. Les molécules dont la composante de vitesse suivant  $Ox$  est  $u$ , auront leurs vitesses comprises dans l'angle solide  $d\Omega$  si leurs composantes de vitesse suivant  $Oy$  et  $Oz$  sont comprises entre  $o$  et  $dv$  d'une part,  $o$  et  $dw$  d'autre part, avec la condition :

$$(1) \quad \frac{dv dw}{u^2} = d\Omega.$$

Nous avons ainsi évalué l'angle  $d\Omega$  en fonction des composantes de vitesse. Nous sommes ainsi ramenés à évaluer le

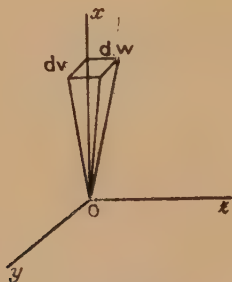


Fig. 4.

nombre des molécules comprises à l'intérieur du cylindre  $c$  et dont les composantes de vitesses sont comprises respectivement entre  $u$  et  $u + du$ ,  $o$  et  $dv$ ,  $o$  et  $dw$ .

Ce nombre est :

$$(2) \quad \delta v = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmu^2} u \, du \, dv \, dw.$$

Dans cette formule,  $n$  représente le nombre total de molécules par  $\text{cm}^3$ ,  $m$  la masse d'une molécule,  $h$  la quantité  $\frac{1}{2kT}$ ,  $k$  étant la constante de Boltzmann, et  $T$  la température absolue.

Si nous y remplaçons  $dv dv$  par son expression tirée de (1), nous obtenons :

$$(3) \quad dv = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmu^2} s d\Omega u^3 du dt.$$

Le nombre total de molécules sorties pendant le temps  $dt$  dans l'angle solide  $d\Omega$  sera :

$$dv = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} s d\Omega dt \int_0^{+\infty} e^{-hmu^2} u^3 du,$$

ou :

$$(3) \quad dv = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} s d\Omega dt \frac{1}{2h^2 m^2} = \frac{n}{2\sqrt{hm}\pi^3} s d\Omega dt.$$

$n$  étant supposé constant, nous aurons le nombre correspondant au temps  $t$  en remplaçant simplement  $dt$  par  $t$ .

Nous avons supposé pour simplifier le raisonnement que la surface limitant l'angle  $d\Omega$  avait une forme particulière. Comme il fallait s'y attendre la formule à laquelle nous sommes arrivés ne fait plus intervenir cette forme, et peut convenir quelle que soit la forme du pinceau délié de molécules.

Examinons maintenant le cas où le rayon moyen du pinceau n'est plus normal à la paroi de l'enceinte, mais fait avec la normale un angle  $\varphi$ . Nous pourrions répéter le raisonnement précédent, en considérant un cylindre  $C'$  (fig. 5) de génératrices parallèle au rayon moyen  $OR$ . Il nous suffira de remplacer dans la formule (3)  $s$  par  $s \cos \varphi$ , surface de la projection de l'ouverture sur le plan normal à  $OR$ , et nous aurons pour le nombre de molécules sorties pendant le temps  $t$  dans l'angle solide élémentaire considéré :

$$(4) \quad dv = t \frac{n}{2\sqrt{hm}\pi^3} s \cos \varphi d\Omega.$$

Le nombre  $v$  de molécules distillées dans un angle  $\Omega$  quelconque pendant le temps  $t$  sera :

$$(5) \quad v = t \frac{ns}{2\sqrt{hm\pi^3}} \int \cos \varphi d\Omega$$

l'intégrale étant étendue à tout l'angle solide.

Cette formule ne sera valable que si les molécules qui sortent par l'ouverture  $o$  proviennent pour la presque totalité de

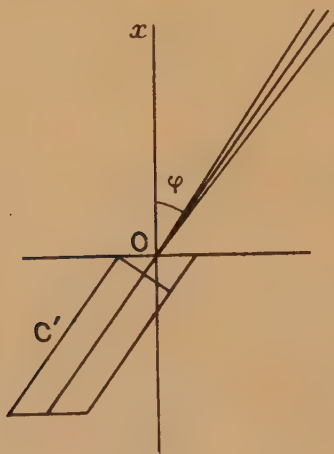


Fig. 5.

régions où le nombre  $n$  de molécules par unité de volume et la répartition de leurs vitesses ne sont pas modifiés par l'existence de l'ouverture ; donc si le libre parcours moyen des molécules est suffisamment grand devant les dimensions de  $O$ .

Supposons l'angle solide  $\Omega$  limité par un cône de révolution d'axe  $Ox$  et de demi-angle au sommet  $\varphi$  (fig. 6).

Il est facile de voir que l'intégrale de la formule (5) a alors pour valeur  $\pi(1 - \cos 2\varphi)$  et la formule devient :

$$v = \frac{tns}{4\sqrt{hm\pi^3}} (1 - \cos 2\varphi),$$



contrent  $\Delta$  y restent fixées, seules passeront dans l'espace  $E'$  celles qui ont à l'issue de  $o$  des vitesses dont la direction rencontre le plan de  $\Delta$  à l'intérieur de l'ouverture  $o'$ . Ceci suppose en outre qu'on peut négliger devant le nombre total de ces molécules le nombre de celles qui, au cours de leur trajet dans  $E'$ , éprouveraient entre elles des chocs qui les rejetteraient en dehors de  $o'$ , et aussi le nombre de celles qui ayant à l'issue de  $o$  des vitesses dirigées en dehors de  $O'$ , y seraient ramenées par suite des chocs subis dans  $E'$ , et par suite la différence de ces deux nombres.

Toutes ces conditions étant remplies, le nombre des molécules qui passeront dans  $E''$  s'obtiendra en remplaçant dans la formule (6)  $\varphi$  par le demi-angle au sommet du cône de sommet  $O$  et qui s'appuie sur le contour de  $o'$ .

On a alors :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{D}{2l}, \quad 1 - \cos 2\varphi = \frac{2D^2}{D^2 + 4l^2}$$

et la formule (6) devient :

$$(9) \quad v = \frac{nts}{2} \frac{D^2}{D^2 + 4l^2} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}},$$

et la formule (8) :

$$(10) \quad p = \frac{v}{t} \frac{1}{s} \frac{D^2 + 4l^2}{D^2} \sqrt{2\pi kmT}.$$

*Comparaison avec la formule de Knudsen.* — Si dans la formule (6) nous faisons  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , elle devient :

$$v' = \frac{nst}{2} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}},$$

ou en multipliant par  $m$  :

$$v'm = \frac{nst}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{kTm},$$

mais  $p = nkT$ , d'où :

$$v'm = \frac{st}{\sqrt{2\pi}} p \sqrt{\frac{m}{kT}}.$$

Introduisons la masse spécifique  $\rho_1$  du gaz à la pression de 1 barye et à la température  $T$  ; on sait que  $\rho_1 = \frac{m}{kT}$ .

D'où :

$$(11) \quad v'm = \frac{st}{\sqrt{2\pi}} p \sqrt{\rho_1}.$$

Or d'après Knudsen (1), la masse  $G$  d'un gaz qui traverse pendant l'unité de temps une ouverture d'aire  $A$  percée dans une paroi mince séparant deux espaces où les pressions sont  $p'$  et  $p''$  est :

$$(12) \quad G = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\rho_1} (p' - p'').$$

Si dans (11) on fait  $t = 1$ ,  $s = A$ ,  $p = p'$ ,  $v'm = G$ , on retrouve bien la formule (12) appliquée au cas où  $p'' = 0$ . On pourrait d'ailleurs déduire la formule (6) de la formule (12) appliquée au cas où  $p'' = 0$  en supposant que le nombre des molécules qui passent à travers  $o$  et dont les directions sont comprises dans un petit angle solide  $d\Omega$ , leur direction moyenne faisant un angle  $\varphi$  avec la normale, est proportionnel à  $d\Omega \cos \varphi$ , et qu'après leur sortie les molécules ont des trajectoires rectilignes. La méthode que j'ai employée a l'avantage de donner en outre la loi de répartition des vitesses dans le jet.

**Application au lithium. Rôle des deux isotopes.** — Dans l'application au lithium, nous remplacerons  $m$  par la masse

(1) KNUDSEN, *Annalen der Physik*, 28, p. 1000 (1909).

de l'atome de lithium <sup>(1)</sup>. Mais il est établi <sup>(2)</sup> que le lithium est un mélange de deux isotopes de masses atomiques voisines des nombres entiers 6 et 7. Les diverses méthodes employées pour déterminer l'abondance relative des deux isotopes ont donné des résultats très différents <sup>(3)</sup>. Si on adopte pour la masse atomique chimique le nombre 6,94 et pour les masses atomiques des deux isotopes les nombres entiers 6 et 7, on est conduit à admettre que dans une masse déterminée de lithium ordinaire le nombre des atomes du lithium 7 est 15,7 fois plus grande que celui des atomes du lithium 6. Tout récemment Aston <sup>(3)</sup> employant un spectrographe de masse a trouvé pour ce rapport le nombre 10,2 — mais il indique que ce nombre doit subir une correction positive dont il ignore l'importance; en fait l'incertitude qui subsiste sur la valeur exacte de ce rapport est jusqu'à présent sans importance sur le résultat des mesures de la pression de vapeur du lithium.

Quoi qu'il en soit, comme dans la formule (6) intervient la quantité  $\sqrt{m}$ , il nous faudra pour avoir l'expression du nombre total  $v$  des atomes sortis pendant le temps  $t$  calculer séparément les nombres relatifs à chacun des deux isotopes et en faire la somme.

Convenons de caractériser l'isotope lourd par l'indice 1, l'isotope léger par l'indice 2. Si  $n_1$  et  $n_2$  sont les nombres d'atomes des deux isotopes présents dans l'unité de volume,

(1) J'ai supposé négligeable le nombre des molécules  $\text{Li}_2$  présentes dans la vapeur. L'étude du spectre de bandes du lithium par absorption justifie cette hypothèse : c'est ainsi que Harvey et Jenkins ont observé [*Phys. Rev.*, 35 (1930), p. 132] qu'à 580° et sous une épaisseur de 1 m. l'absorption due aux molécules est négligeable — alors qu'à 500° (voir plus loin) l'absorption de la raie de résonance de l'atome par un jet étroit se manifeste d'une façon très sensible.

(2) ASTON, *Phil. Mag.*, 42 (1921), p. 436.

(3) ASTON, *Nature*, 128 (1931), p. 149.

les nombres correspondants  $v_1$  et  $v_2$  d'atomes recueillis pendant le temps  $t$  seront :

$$(13) \quad \begin{cases} v_1 = \frac{n_1 s t}{4} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_1}} (1 - \cos 2\varphi) = K \frac{n_1}{\sqrt{m_1}} \\ v_2 = \frac{n_2 s t}{4} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_2}} (1 - \cos 2\varphi) = K \frac{n_2}{\sqrt{m_2}} \end{cases}$$

en posant  $K = \frac{s}{4} \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} (1 - \cos 2\varphi)$  et en supposant  $n_1$  et  $n_2$  constants.

Posons  $\frac{n_2}{n_1} = \alpha, n = n_1 + n_2 = n_1(1 + \alpha)$ ; le nombre total  $v$  d'atomes recueillis, qui est la quantité réellement mesurée quand on emploie la méthode de dosage alcalimétrique, sera :

(14)

$$v = v_1 + v_2 = K t n_1 \left( \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}} \right) = K t \frac{n}{1 + \alpha} \left( \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}} \right)$$

d'où :

$$n = \frac{v(1 + \alpha)}{K t \left( \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}} \right)}$$

$$p = n k T = \frac{v(1 + \alpha)}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}}} \frac{T 4 \sqrt{\pi}}{s t \sqrt{2kT} (1 - 2 \cos \varphi)}$$

ou enfin :

$$(15) \quad p = \frac{v}{t} \frac{1}{s} \frac{2}{(1 - 2 \cos \varphi)} \sqrt{2\pi kT} \frac{1 + \alpha}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}}}$$

On obtient cette formule en remplaçant, dans la formule (8) qui correspond au cas d'un seul isotope,  $m$  par  $\frac{1 + \alpha}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}}}$ .

Mais ceci suppose  $n_1$  et  $n_2$  constants. Or le rapport  $\frac{v}{n}$  étant plus grand pour l'isotope léger, au cours de la distillation le mélange restant ira en s'appauvrissant en isotope léger, ce qui entraînera une diminution de la vitesse de distillation.

Supposons en présence dans l'enceinte E une phase liquide et une phase gazeuse ; admettons que l'orifice dont est percée l'enceinte est assez étroit et l'effusion en conséquence assez lente pour qu'il y ait constamment équilibre statistique entre la vapeur et le liquide et pour que les deux phases puissent être considérées comme homogènes. Dans ces conditions, si la température est constante et égale à T, tant qu'il reste du liquide le nombre total  $n_1 + n_2 = n$  d'atomes par  $\text{cm}^3$  est constant, c'est celui qui correspond à la pression de vapeur saturante à T pour un mélange en proportion quelconque des deux isotopes. D'autre part si  $L_1$  et  $L_2$  sont les nombres totaux d'atomes des deux espèces dans l'enceinte, on a, l'équilibre étant réalisé séparément pour chacun des deux isotopes :

$$\frac{n_1}{L_1} = \frac{n_2}{L_2} = \frac{n_1 + n_2}{L_1 + L_2} = \frac{n}{L},$$

$L$  étant le nombre total d'atomes présents dans l'enceinte.

Si  $dL_1$  représente la variation de  $L_1$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ , on a :

$$(16) \quad \begin{aligned} dL_1 &= -\frac{K'n_1}{\sqrt{m_1}} dt = -\frac{K'n}{\sqrt{m_1}} \frac{L_1}{L_1 + L_2} dt, \\ dL_2 &= -\frac{K'n_2}{\sqrt{m_2}} dt = -\frac{K'n}{\sqrt{m_2}} \frac{L_2}{L_1 + L_2} dt. \end{aligned}$$

La constante  $K'$  diffère de la constante  $K$  de la formule (13) ; en effet dans les formules (16) figurent tous les atomes sortis de l'enceinte, dans les formules (13) ne figureraient que ceux qui traversent la deuxième ouverture  $o'$  et passent dans l'espace  $E''$ .

De (16) on tire :

$$\frac{dL_1}{L_1} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \frac{dL_2}{L_2}$$

$$L_1 = CL_2 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

ou, si  $L_{10}$  et  $L_{20}$  sont les valeurs initiales de  $L_1$  et  $L_2$ .

$$(17) \quad \frac{L_1}{L_{10}} = \left( \frac{L_2}{L_{20}} \right) \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Cette formule a été indiquée par Lord Rayleigh dès 1896 (1). Si dans les équations (16) on remplace  $L_2$  par son expression en fonction de  $L_1$  on obtient les équations :

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} dL_1 = - \frac{K'n}{\sqrt{m_1}} \frac{L_1}{L_1 + L_{20} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right) \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}} dt, \\ dL_2 = \frac{-K'n}{\sqrt{m_2}} \frac{L_{20} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right) \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{L_1 + L_{20} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right) \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}} dt. \end{array} \right.$$

Ces deux équations permettraient d'exprimer  $L_1$  et  $L_2$  en fonction de  $t$ . Mais elles nous donnent immédiatement la vitesse d'effusion  $W'$  que nous pouvons définir par l'équation :

$$W' = - \left( \frac{dL_1}{dt} + \frac{dL_2}{dt} \right) = K'n \frac{\frac{L_1}{\sqrt{m_1}} + \frac{L_{20}}{\sqrt{m_2}} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right) \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{L_1 + L_{20} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right) \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}$$

(1) LORD RAYLEIGH, *Phil. Mag.* (5), 42 (1896), p. 493.

ou :

$$(19) \quad W' = K'n \frac{\frac{L_1}{L_{10}} \frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{L_{20}}{L_{10}} \frac{1}{\sqrt{m_2}} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right)^{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}}{\frac{L_1}{L_{10}} + \frac{L_{20}}{L_{10}} \left( \frac{L_1}{L_{10}} \right)^{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}}.$$

Quant au débit  $W$  du jet, qui détermine le nombre d'atomes qui traversent l'ouverture  $O'$  pendant l'unité de temps, il s'obtient en remplaçant dans cette formule  $K'$  par  $K$ .

Le débit initial  $W_0$  s'obtient en faisant  $L_1 = L_{10}$  d'où, en

posant  $\frac{L_{20}}{L_{10}} = \frac{n_{20}}{n_{10}} = \alpha_0$  :

$$(20) \quad W_0 = Kn \frac{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{m_2}}}{1 + \alpha_0},$$

formule équivalente à la formule (14).

Cherchons maintenant le débit final  $W_f$ . L'équation (17) montre que si l'on a  $m_1 > m_2$  le rapport  $\frac{L_2}{L_1} = \frac{n_2}{n_1}$  tend vers 0 quand  $L_1$  tend vers 0. A la fin de la distillation le débit sera donc :

$$(21) \quad W_f = K \frac{n}{\sqrt{m_1}}.$$

Ceci suppose qu'il reste du liquide jusqu'à la fin de la distillation, autrement dit que la masse de la vapeur saturante remplissant toute l'enceinte est très petite devant la masse initiale des deux phases. Après la disparition de la phase liquide  $n$  et  $W$  tendent vers 0. En fait, dans les expériences de détermination de la pression de vapeur saturante, on n'atteint jamais cette phase de la distillation.

D'après (20) et (21) le rapport du débit final au débit initial est :

$$(22) \quad \frac{W_f}{W_0} = \frac{\frac{1}{\sqrt{m_1}} (1 + \alpha_0)}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{m_2}}}$$

et la diminution relative du débit :

$$(23) \quad \frac{W_0 - W_f}{W_0} = \frac{\alpha_0 \left( \frac{1}{\sqrt{m_2}} - \frac{1}{\sqrt{m_1}} \right)}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{m_2}}}$$

Dans le cas du lithium,  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{7}{6}$ . Si l'on admet pour la masse atomique chimique du lithium le nombre 6,94, il faut faire  $\alpha_0 = \frac{6}{94}$  : la variation relative du débit est ainsi au maximum d'environ  $\frac{1}{200}$  ; si l'on adopte, d'après le résultat des dernières expériences d'Aston la valeur  $\alpha_0 = \frac{1}{10}$  cette variation relative maximum est d'environ  $\frac{1}{140}$  ; dans les deux cas, elle reste jusqu'à présent inférieure aux erreurs d'expérience.

**Séparation des isotopes.** — La vitesse relative d'effusion étant plus grande pour l'isotope léger, la proportion relative des deux isotopes n'est pas la même dans la fraction non distillée qui s'enrichit en atomes lourds et dans la fraction distillée : ceci est à rapprocher de certaines méthodes employées depuis longtemps pour la séparation des isotopes en particulier de la méthode de diffusion à travers une paroi poreuse utilisée par Aston sur le néon <sup>(1)</sup> et de la méthode de distillation idéale de Brønsted et Hevesy <sup>(2)</sup>. La for-

<sup>(1)</sup> F. A. LINDEMANN et F. W. ASTON, *Phil. Mag.*, 37 (1919), p. 523.

<sup>(2)</sup> BRØNSTED et HEVESY, *Nature*, 106 (1920), p. 144.

mule (17) nous permet de nous rendre compte de la façon dont varie au cours de la distillation, dans le cas du lithium, la proportion des deux isotopes dans le mélange restant. Elle peut s'écrire en effet :

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{L_{10}}{L_{20}} \left( \frac{L_2}{L_{20}} \right)^{\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} - 1} = \frac{L_{10}}{L_{20}} \left( \frac{L_{10}}{L_1} \right)^{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1}$$

ou :

$$(24) \quad \alpha = \alpha_0 \left( \frac{L_{10}}{L_1} \right)^{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1}$$

soit, en prenant  $m_1 = 7$ ,  $m_2 = 6$  :

$$(25) \quad \alpha = \alpha_0 \left( \frac{L_{10}}{L_1} \right)^{0,080}$$

De là on peut déduire par exemple les variations de la masse atomique chimique  $a$  du mélange par la relation  $a = N \frac{\alpha m_1 + m_2}{\alpha + 1}$ ,  $N$  étant le nombre d'Avogadro, ou :

$$a = \frac{7\alpha + 6}{\alpha + 1},$$

et tracer la courbe qui représente les variations de la masse atomique chimique du mélange restant en fonction de la fraction de l'isotope lourd distillée qui représente aussi en première approximation la fraction de la masse totale qui a distillé.

Quant à la masse atomique moyenne  $a'$  du mélange déjà distillé, elle est donnée par la formule :

$$a' = N \frac{(L_{10} - L_1)m_1 + (L_{20} - L_2)m_2}{(L_{10} + L_{20}) - (L_1 + L_2)},$$

soit, en posant  $\frac{L_{10}}{L_1} = \gamma$ .

$$(26) \quad a' = \frac{(\gamma - 1)m_1 + \left( \frac{1}{\alpha_0} - \frac{1}{\alpha} \right) m_2}{\gamma \left( 1 + \frac{1}{\alpha_0} \right) - \left( 1 - \frac{1}{\alpha} \right)}$$

ou en remplaçant  $\alpha$  par son expression en fonction de  $\gamma$  :

$$(27) \quad a' = N \frac{(\gamma - 1)m_1 + \frac{1}{\alpha_0} \left[ 1 - \gamma^{1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}} \right]}{\gamma - 1 + \frac{1}{\alpha_0} \left[ 1 + \gamma^{1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}} \right]}$$

soit dans le cas du lithium :

$$(28) \quad a' = \frac{7(\gamma - 1) + \frac{1}{\alpha_0} (1 - \gamma^{\pm 0,080})}{\gamma - 1 + \frac{1}{\alpha_0} (1 + \gamma^{\pm 0,080})}$$

On trouve ainsi que, pour  $\gamma = 15$  (il reste seulement 1/15 du lithium 7 dans le récipient) le poids atomique chimique du reste est de 6,953; pour  $\gamma = 100$ , il est d'environ 6,958; au contraire si  $\gamma = \frac{10}{9}$ , c'est-à-dire si 1/10<sup>e</sup> seulement du lithium lourd est sorti du récipient, la masse atomique chimique de la fraction distillée, supposée transformée en un mélange homogène, est de 6,9365; quand  $\gamma$  est très voisin de 1 (première fraction distillée) elle est de 6,9357. Il serait donc possible d'obtenir ainsi des quantités notables de deux variétés de lithium qui devraient présenter une différence de masses atomiques de près de 0,02.

**Séparation des isotopes par la méthode de Stern et de Costa Smith et Compton.** — On peut remarquer qu'il serait possible d'opérer la séparation des deux isotopes en utilisant les jets atomiques, par une méthode qui a déjà été employée par Stern <sup>(1)</sup> pour la mesure directe des vitesses moléculaires, par Costa, Smyth et Compton <sup>(2)</sup> et par Eldridge <sup>(3)</sup> pour

(1) O. STERN, *Zs. f. Phys.*, 2 (1920), p. 49; 3, (1920), p. 417.

(2) J. L. COSTA, H. D. SMYTH et K. COMPTON, *Phys. Rev.*, 30 (1927), p. 349.

(3) J. H. ELDRIDGE, *Phys. Rev.*, 30 (1927), p. 931.

vérifier expérimentalement la loi de répartition des vitesses de Maxwell.

Considérons un jet très délié défini par une ouverture  $o$  de surface  $s$  percé dans la paroi de l'enceinte renfermant le mélange des deux isotopes — supposée normale à la direction du jet — et par un diaphragme dont l'ouverture  $o'$  est vue du centre  $O$  de  $o$  sous l'angle solide  $d\Omega$ . Nous avons vu que le nombre  $\delta v$  de molécules qui traversent le deuxième dia-

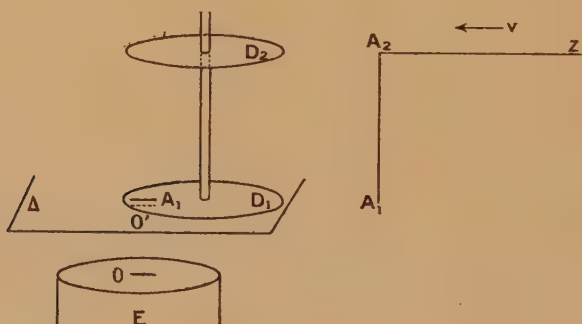


Fig. 7.

phragme pendant le temps  $dt$  et dont les composantes de vitesse suivant la direction  $ox$  du jet sont comprises entre  $u$  et  $u + du$  est (formule 3) <sup>(1)</sup>.

$$(29) \quad \delta v = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmu^2} sd\Omega u^2 du dt.$$

Supposons maintenant (fig. 7) que les ouvertures  $o$  et  $o'$  aient la forme de deux fentes étroites et parallèles, et que dans l'espace  $E'$  se déplacent deux disques parallèles dont l'axe commun soit parallèle à  $Ox$ ; le disque inférieur  $D_1$ , portant une ou plusieurs fentes qui viennent à chaque tour se placer devant  $o'$  et laissent passer le jet pendant un temps très

<sup>(1)</sup> Cf. ELDRIGE, *loc. cit.*, formule (2).

court  $dt$ . Le paquet d'atomes ainsi admis dans l'espace  $E''$  va se disperser dans l'espace, et les atomes les plus rapides frapperont les premiers le disque  $D_2$ . Soit  $A_2$  le point de rencontre avec  $D_2$  de la parallèle à l'axe menée par un point de la fente  $A_1$  du disque  $D_1$ , — dont nous supposons la longueur petite devant la distance de  $A_1$  à l'axe,  $z$  la distance au point  $A_2$  du point d'impact d'un atome de vitesse  $u$ ,  $v$  la vitesse linéaire commune de  $A_1$  et  $A_2$ ,  $l$  la distance entre les deux disques, on a :

$$z = v \frac{l}{u} \quad dz = -\frac{vl}{u^2} du.$$

La densité linéaire des atomes reçus sur  $D_2$  à la distance  $z$  s'obtiendra en remplaçant  $u$  par sa valeur en fonction de  $z$  dans la formule (3) :

$$(30) \quad \rho = \frac{dv}{dz} = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} v^4 l^4 e^{-\frac{hmv^2 l^2}{z^2}} \frac{1}{z^5} dt ds d\Omega \quad (1).$$

Cherchons maintenant le rapport des nombres des atomes des deux isotopes dont les vitesses sont comprises entre  $u$  et  $u + du$ , ou les points d'impact entre  $z$  et  $z + dz$  :

$$(31) \quad \alpha = \frac{dv_1}{dv_2} = \frac{n_1}{n_2} \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-h(m_1 - m_2)u^2}.$$

Ainsi le rapport du nombre d'atomes lourds au nombre d'atomes légers tombant en une région de la plaque tend vers 0 quand la vitesse croît, c'est-à-dire quand on se rapproche du point de la plaque qui correspondrait à une vitesse des atomes infiniment grande par rapport à la vitesse linéaire de la plaque ; au contraire, quand on s'éloigne de

ce point, le rapport tend vers le nombre  $\frac{n_1}{n_2} \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^{\frac{3}{2}}$ .

Si donc on recueille tous les atomes ayant des vitesses

(1) Cf. ELDRIDGE, *loc. cit.*

supérieures à  $u$ , ce qui est possible en découpant dans le disque  $D_2$  une fente limitée d'une part par le rayon  $z = 0$  d'autre part par le rayon  $z = v \frac{l}{u}$  et en recevant sur une plaque fixe P les atomes qui ont traversé cette fente, on recueille

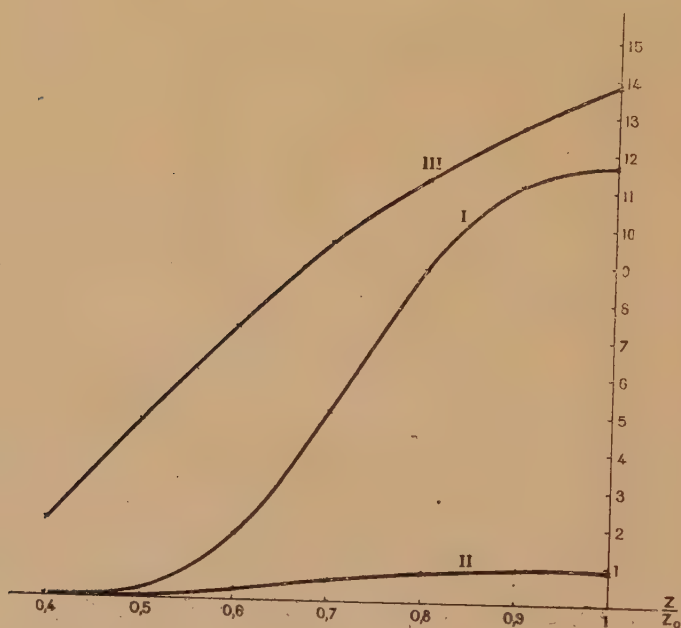


Fig. 8.

Courbe I variations de  $\rho$  en fonction de  $z/z_0$ .

Courbe II variations de  $\rho_2$  en fonction de  $z/z_0$ .

Courbe III variations de  $\alpha$  en fonction de  $z/z_0$ .

lera sur P un mélange pour lequel le rapport  $\alpha$  aura une valeur inférieure à celle qui correspond à la vitesse  $u$ , et sera par conséquent enrichi en isotopes légers dans un rapport que l'on pourra rendre aussi grand que l'on voudra, et cela en une seule opération.

La figure 8 montre les variations en fonction de  $z$  des densités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  des dépôts des deux isotopes et de leur rapport.

On a porté en abscisses les valeurs du rapport  $\frac{z}{z_0}$  de la distance  $z$  du point considéré à l'origine et de la valeur  $z_0$  de  $z$  correspondant au maximum de densité du dépôt pour l'isotope lourd ; en ordonnées on a porté d'une part les valeurs des densités  $\rho_1$  et  $\rho_2$  mesurées en unités arbitraires, d'autre part la valeur de  $\alpha$ . Les aires limitées par les courbes  $\rho_1$  et  $\rho_2$  l'axe des  $z$ , et deux ordonnées  $z$  et  $z'$  étant proportionnelles au nombre d'atomes tombant entre les points correspondants on voit qu'on peut recueillir une fraction non négligeable du nombre total d'atomes distillés en obtenant pour  $\alpha$  une valeur inférieure à la moitié de la valeur normale.

**Densité totale en un point du jet.** — Il est intéressant, pour l'interprétation de certaines expériences d'optique, de pouvoir calculer quel est en un point du jet le nombre d'atomes par unité de volume.

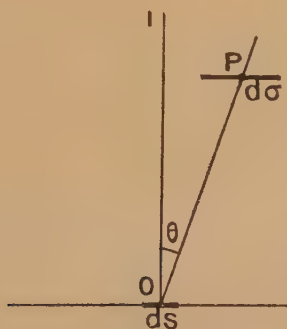


Fig. 9.

Soit P un point du jet. Nous allons faire au point P la somme des densités correspondant aux différentes directions, c'est-à-dire aux différents éléments  $ds$  de l'ouverture du four. Pour cela, considérons au point P (fig. 9) l'élément  $d\sigma$  que nous prendrons par exemple parallèle au plan de l'ouverture  $o$  et de dimensions petites devant la distance  $r$  qui le

sépare d'un élément quelconque  $ds$  de l'ouverture. Les atomes de vitesses comprises entre  $u, u + du$  envoyés à travers  $d\sigma$  par l'élément  $ds$  petit devant  $d\sigma$  pendant le temps  $dt$  sont en nombre (formule 3) :

$$(32) \quad \delta v = n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmu^2} ds d\Omega u^2 du dt,$$

$d\Omega$  étant l'angle solide sous lequel on voit  $d\sigma$  d'un point de  $ds$ .  $d\Omega$  étant très petit, les vitesses de ces atomes peuvent être considérées comme parallèles, ils sont donc compris dans un cylindre de volume  $d\sigma \cos\theta du dt$ . Ils représentent donc une densité :

$$(33) \quad \delta\rho = \frac{ds \cos\theta d\Omega}{d\sigma \cos\theta} n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmu^2} u^2 du.$$

La densité des atomes envoyés par  $ds$  en P est donc au total :

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{ds d\Omega}{d\sigma} n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \int_0^\infty e^{-hmu^2} u^2 du \\ &= \frac{ds d\Omega}{d\sigma} n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{h^3 m^3}} \\ &= \frac{ds d\Omega}{d\sigma} \frac{n}{4\pi}. \end{aligned}$$

Mais :

$$d\Omega = \frac{d\sigma \cos\theta}{r^2}, \quad \frac{ds d\Omega}{d\sigma} = \frac{ds \cos\theta}{r^2} = d\Omega',$$

$d\Omega'$  étant l'angle solide sous lequel on voit  $ds$  de P.

En intégrant pour tous les éléments  $ds$  de l'ouverture O, on a finalement :

$$(34) \quad \rho = n \frac{\Omega'}{4\pi},$$

$\Omega'$  étant l'angle solide sous lequel on voit l'ouverture o du point considéré,  $n$  le nombre d'atomes par unité de volume à l'intérieur de l'enceinte E (four).

**Fréquence des chocs dans un jet infiniment délié.** — Nous avons jusqu'à présent supposé qu'après leur sortie de l'enceinte E les atomes n'éprouvaient aucun choc. Il est facile de maintenir la pression moyenne dans les espaces E' et E'' à des valeurs assez basses pour qu'on n'ait pas à tenir compte des molécules étrangères. Mais si, pour une densité de matière donnée on conçoit que lorsque les atomes ont toutes leurs vitesses parallèles les chocs soient moins nombreux que si elles ont toutes les directions possibles, il est clair que le nombre de ces chocs ne serait nul que si toutes ces vitesses étaient égales entre elles. En fait, il n'en sera rien, d'une part parce que cette condition d'égalité des vitesses n'est pas remplie, d'autre part parce que toutes les vitesses ne sont pas parallèles entre elles. Nous allons d'abord ne pas tenir compte de cette seconde circonstance, et chercher quel serait le nombre des chocs éprouvés en moyenne par seconde par un atome, ou plus généralement par une molécule, dans un jet où les vitesses seraient toutes rigoureusement parallèles et de même sens, que nous pourrions appeler jet infiniment délié.

Si en un point du jet le nombre de molécules par unité de volume est  $n$ , le nombre de ces molécules dont les vitesses sont comprises entre  $u$  et  $u + du$  sera d'après (33) :

$$(35) \quad dn = 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmu^2} u^2 du.$$

Considérons une molécule de vitesse  $u'$  et évaluons le nombre de chocs qu'elle a par unité de temps avec les molécules de vitesses comprises entre  $u$  et  $u + du$ . Supposons des axes liés aux molécules de vitesse  $u$ ; dans l'espace qu'ils définissent la densité de ces molécules est celle écrite plus haut; la molécule de vitesse  $u'$  s'y déplace avec la vitesse  $(u' - u)$ . Si  $\sigma$  est son rayon, le nombre cherché sera :

$$|u' - u| \pi \sigma^2 \times 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmu^2} u^2 du$$

et le nombre total moyen des chocs pour une molécule sera :

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{n} \int_0^\infty 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmu'^2} \\ &\quad u'^2 \int_0^\infty |u' - u| \pi \sigma^2 4n \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi}} e^{-hmu^2} u^2 du du' \\ &= 16n\sigma^2 h^3 m^3 \int_0^\infty e^{-hmu'^2} \\ &\quad u'^2 \left\{ \int_0^{u'} (u' - u) e^{-hmu^2} u^2 du + \int_{u'}^\infty (u - u') e^{-hmu^2} u^2 du \right\} du'. \end{aligned}$$

On trouve finalement <sup>(1)</sup> :

$$(36) \quad v = n\sigma^2 \sqrt{\frac{\pi}{2hm}} (7 - 4\sqrt{2}).$$

Dans une atmosphère du même gaz en équilibre à la même température et où le nombre d'atomes par unité de volume serait le même, le nombre moyen des chocs éprouvés en une seconde par une molécule est  $\sqrt{2} n \pi \sigma^2 v$  pour une molécule de vitesse  $v$ . Remplaçons  $v$  par la vitesse moyenne  $\frac{2}{\sqrt{\pi hm}}$ , nous obtenons pour le nombre moyen des chocs pour une molécule quelconque l'expression  $v_0 = n\sigma^2 \sqrt{2\pi} \frac{2}{\sqrt{hm\pi}}$ , et pour le rapport  $\theta$  des nombres  $v$  et  $v_0$  :  $\theta = \frac{7 - 4\sqrt{2}}{4} = 0,34$  environ.

Le nombre des chocs dans un jet infiniment délié est donc environ trois fois plus petit que dans une atmosphère de même densité, du même gaz, en équilibre statistique à la même température.

<sup>(1)</sup> Ces calculs ne diffèrent pas sensiblement de ceux qui permettent de calculer dans le cas général le nombre des chocs ou le chemin moyen de Maxwell. Voir par exemple : E. BLOCH, *Théorie cinétique des gaz*, p. 166 et suivantes.

Nous n'avons pas tenu compte des vitesses transversales des molécules : on peut admettre qu'elles interviennent en modifiant la vitesse relative de deux molécules dont les composantes de vitesse suivant la direction du jet sont  $u$  et  $u'$  : or dans un calcul approché nous pouvons négliger cette modification lorsque les composantes transversales sont petites devant la vitesse longitudinale

L'effet de ces chocs sera de modifier la direction des molécules, et par suite, de provoquer des écarts à partir de la formule (3). Ces chocs seront de moins en moins fréquents à mesure que nous nous éloignerons de l'ouverture  $o$ , et nous ne pourrons prévoir *à priori* dans quel sens ils modifieront le nombre d'atomes passant dans  $E''$ . En effet si certains atomes ayant primitivement leur vitesse dirigée vers  $o'$  s'en trouvent écartés par les chocs, d'autres au contraire s'y trouvent ramenés qui au sortir de  $o$  ne s'y dirigeaient pas. Il est à observer en outre que pour les chocs se produisant à distance de  $o$  et pour lequel on pourra supposer les vitesses parallèles, les vitesses après le choc ne pourront pas avoir des directions quelconques ; si les masses des deux molécules sont égales, les vitesses après le choc auront pour bissectrice intérieure la direction commune des vitesses avant le choc et l'angle maximum  $\varepsilon$  que feront ces vitesses avec la direction initiale sera tel que  $\sin \varepsilon = \frac{v_1 - v_2}{v_1 + v_2}$ ,  $v_1$  et  $v_2$  étant les vitesses initiales.

Quoi qu'il en soit, il sera facile dans chaque cas de vérifier expérimentalement si le rôle des chocs est effectivement négligeable, en s'assurant qu'il n'arrive pas d'atomes dans l'espace  $E''$  en dehors de la région d'où on peut voir  $o$  à travers  $o'$ .

---

### CHAPITRE III.

#### Mesure de la pression de vapeur saturante du lithium.

(Expériences).

**Définition du jet.** — L'ouverture  $o$  est percée dans un bouchon  $b$  qui se visse sur le creuset (voir fig. 10). Pour des raisons de commodité (facilité du travail au tour, solidité) on a

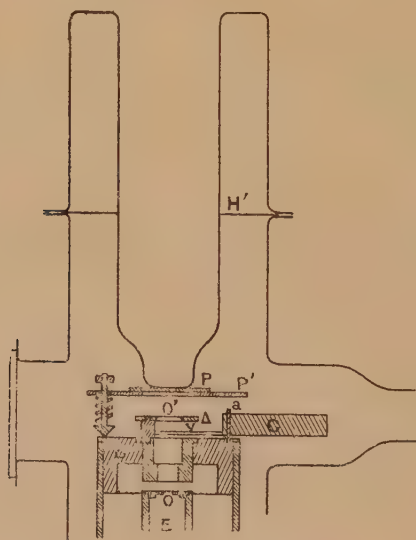


Fig. 10.

laissé à la paroi une épaisseur de 1 mm. environ, mais l'ouverture est largement fraisée à l'intérieur. Comme les vitesses des atomes recueillies font avec l'axe, à leur sortie, des

angles petits, l'épaisseur de la paroi ne modifie pas le débit du jet.

Le diamètre de l'ouverture  $o$  a varié de 0 mm. 5 à 2 mm. Dans le cas des petites ouvertures, j'ai employé des bouchons portant 4 trous dont les centres étaient distants de 3 mm.

La face supérieure du bouchon est soigneusement polie, pour diminuer le plus possible le rayonnement, dont l'effet est d'abaisser la température du bouchon par rapport à celle du reste du creuset.

Le bouchon porte deux trous filetés grâce auxquels on peut, au moyen de deux vis, rendre le bouchon solidaire d'une clef permettant d'ouvrir le creuset après une expérience.

L'ouverture  $o'$  de 10 mm. de diamètre environ est percée dans une plaque de nickel  $\Delta$  portée par un pied vissé sur un manchon en laiton qui s'engage à frottement dur dans la pièce B (figure 10). Les dimensions du manchon sont telles que sa partie inférieure intercepte les atomes de lithium provenant de l'intervalle entre le bouchon  $b$  et le creuset.

Entre le diaphragme  $\Delta$  et le plan supérieur de B peut venir s'interposer un volet V qui pivote autour de l'axe  $a$  et dont le talon C en fer peut être attiré par l'une ou l'autre de deux bobines à noyaux de fer placées extérieurement de part et d'autre de la canalisation de vide. On peut ainsi en manœuvrant V, qui laisse passer ou interrompt le jet, régler à volonté la durée de l'expérience.

**Réception.** — Le jet est reçu sur une plaque P de molybdène placée au-dessus de  $\Delta$  et maintenue par un ressort au contact d'une plaque circulaire de laiton P' percée d'une ouverture centrale circulaire de diamètre assez grand pour que tous les atomes constituant le jet tombent sur P. La plaque de laiton est portée par trois tiges qui peuvent coulisser dans trois trous percés dans P'. P' repose en fait sur trois ressorts à boudin en laiton qui s'appuient d'autre part sur les embases élargies des trois tiges de laiton.

Il importe d'une part que les atomes de lithium qui viennent frapper la plaque P y restent fixés, d'autre part que ce dépôt de lithium ne puisse être attaqué par les gaz étrangers, hydrogène et azote, forcément présents dans l'appareil. On réalise ces deux conditions en maintenant P à une température très basse, ce qui est obtenu en donnant au couvercle H' une forme particulière : sa partie centrale enfoncée forme une éprouvette dont le fond aplati vient s'appuyer sur la plaque P, que les ressorts de laiton maintiennent à son contact. Dans cette éprouvette, de l'air liquide est maintenu pendant toute la durée de l'expérience.

**Marche d'une expérience.** — Le creuset ayant été préalablement chauffé dans le vide comme il a été indiqué, on brise l'ampoule scellée qui le renferme, et le bouchon est vissé sur le creuset ; celui-ci est ensuite mis en place dans le four, puis on met en place successivement le bouchon B portant le diaphragme  $\Delta$ , le volet dans la position de fermeture, la plaque de réception, le bouchon H' que l'on mastique à la picéine. Pour le masticage, le bouchon est surchargé de manière à vaincre la pression des ressorts. La surcharge est enlevée dès que le vide est fait dans l'appareil. Quand le vide « noir » est obtenu, on fait passer dans le four un courant légèrement supérieur à celui qui correspond à la température à laquelle on veut opérer. La pression remonte alors, puis décroît. Le bon vide une fois rétabli, la température ayant atteint ou légèrement dépassé la valeur désirée, on abaisse légèrement l'intensité du courant, et l'on suit les variations de la température. De l'air liquide est versé en H'. Quand la température s'est montrée constante pendant 10 à 15 minutes on manœuvre le volet, en notant l'heure et la température. La température est ensuite notée de 5 en 5 minutes, et maintenue à peu près constante au moyen des rhéostats de réglage. Après un temps variant suivant le diamètre et le nombre des trous et la température, le volet est fermé, le courant coupé. On

attend ensuite que la température du four soit suffisamment basse (inférieure à  $200^{\circ}$ ), on arrête les pompes, laisse entrer l'air dans l'appareil, qu'on ouvre. La plaque une fois extraite est plongée dans une petite quantité d'eau distillée où le lithium se transforme en lithine. On ajoute quelques gouttes d'héliantine, puis on dose la lithine formée au moyen d'une solution d'acide sulfurique à  $1/50^{\circ}$  de molécule-gramme par litre.

Pour des solutions aussi faiblement concentrées, le virage est délicat à observer. Dans les premières expériences je l'observais par comparaison avec une solution obtenue en neutralisant au moyen d'une solution décimormale d'acide sulfurique en présence d'héliantine une solution de lithine de concentration à peu près équivalente — le virage est alors très facile à observer — puis en étendant la liqueur obtenue de dix fois son volume d'eau. J'obtenais ainsi une solution de concentration égale à celle sur laquelle j'opérais et exactement neutralisée : dans le dosage de la liqueur alcaline obtenue par lavage de la plaque, je versais la solution acide jusqu'au moment où la teinte obtenue était la même que celle de la liqueur de comparaison. Par la suite j'ai reconnu qu'il était inutile d'employer cette méthode, il suffit d'observer avec soin la première variation de teinte, en plaçant le vase à précipiter sur un fond blanc très éclairé. Le volume de liqueur acide nécessaire à la neutralisation peut ainsi être déterminé à une goutte près, c'est-à-dire à  $0\text{ cm}^3\text{ }06$  près environ. Cette précision est suffisante eu égard aux autres causes d'erreur plus importantes qui interviennent dans la mesure.

Il restait ensuite à mesurer la distance  $l$  entre l'orifice du four et le diaphragme  $\Delta$ . Cette mesure était faite à l'aide d'un pied à coulisse à  $0\text{ mm. }1$  près. Les diamètres  $d$  de l'ouverture  $o$  et  $D$  de l'ouverture  $O'$  étaient mesurés à la machine à diviser. Comme l'ouverture  $o$  n'était pas parfaitement circulaire, la valeur adoptée dans le calcul pour  $d$  était la moyenne

de plusieurs mesures effectuées suivant des directions différentes.

**Calcul de la pression.**— Le calcul de la pression s'effectue à partir des résultats des mesures au moyen de la formule (10)

où il faut remplacer  $m$  par  $\frac{1 + \alpha}{\frac{1}{\sqrt{m_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{m_2}}}$ .

Soit  $\theta$  le titre de la solution acide employée (en prenant pour unité le titre de la solution normale),  $v$  le volume nécessaire pour neutraliser la liqueur alcaline obtenue par action de l'eau sur le lithium déposé pendant le temps  $t$ ; on a :

$$v = N \frac{\theta v}{1000}.$$

Si donc on prend  $R = Nk$ ,  $M_1 = Nm_1$ ,  $M_2 = Nm_2$ ,  $R$  étant ainsi la constante des gaz parfaits rapportée à une molécule-gramme,  $M_1$  et  $M_2$  les masses atomiques des deux isotopes du lithium la formule 10 devient :

$$p = \frac{\theta v}{1000} \frac{1}{t} \frac{1}{s} \frac{D^2 + 4l^2}{D^2} \sqrt{2\pi RT} \frac{1 + \alpha}{\frac{1}{\sqrt{M_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{M_2}}}$$

ou :

$$(37) \quad p = \frac{\theta v}{1000} \frac{1}{t} \frac{1}{\Sigma d^2} \frac{D^2 + 4l^2}{D^2} \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{RT} \frac{1 + \alpha}{\frac{1}{\sqrt{M_1}} + \frac{\alpha}{\sqrt{M_2}}}$$

$\Sigma d^2$  représentant la somme des carrés des diamètres des ouvertures du four.

Finalement, en remplaçant  $R$ ,  $\alpha$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  par leurs valeurs numériques, soit  $R = 8,32 \cdot 10^7$ ,  $M_1 = 6$ ,  $M_2 = 7$ ,  $\alpha = 15,7$ , on a :

$$(38) \quad p = 76,65 \theta v \frac{1}{\Sigma d^2} \frac{D^2 + 4l^2}{D^2} \sqrt{T} \quad (1).$$

(1) En adoptant pour  $\alpha$  la valeur  $1/10^3$ , le coefficient numérique de la formule est ramené de 76,65 à 76,47 : cette diminution

**Résultats.** — Dans les différentes déterminations effectuées,  $t$  a varié de 1 h. 1/2 à 5 heures,  $d$  de 1 à 3 mm.,  $v$  de 2 cm<sup>3</sup> 2 à 4 cm<sup>3</sup> 6 (avec  $\theta = \frac{1}{50}$ )  $T$  est la température absolue moyenne pendant la durée de la pose. Il est en effet inutile de maintenir la température rigoureusement constante, il suffit que ses variations soient assez petites pour qu'on puisse supposer qu'il y correspond des variations proportionnelles de la pression, donc du débit du jet.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus :

| Expérience                         | 1      | 2      | 3      | 4      | 5                                                                                    | 6      | 7                                                                                    | 8                                                                                    |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Températures en degrés centigrades | 459    | 470    | 490    | 510    | 527                                                                                  | 529    | 563                                                                                  | 572                                                                                  |
| $l$                                | 3,31   | 3,31   | 3,29   | 3,145  | 3,20                                                                                 | 3,20   | 3,15                                                                                 | 3,21                                                                                 |
| $D$                                | 1,017  | 1,017  | 1,017  | 1,017  | 1,017                                                                                | 1,017  | 1,017                                                                                | 1,017                                                                                |
| $d$                                | 0,356  | 0,356  | 0,356  | 0,306  | 0,114 <sub>6</sub><br>0,113 <sub>1</sub><br>0,113 <sub>9</sub><br>0,111 <sub>2</sub> | 0,204  | 0,108 <sub>4</sub><br>0,109 <sub>4</sub><br>0,108 <sub>2</sub><br>0,106 <sub>3</sub> | 0,114 <sub>6</sub><br>0,113 <sub>9</sub><br>0,111 <sub>2</sub><br>0,115 <sub>1</sub> |
| $t$                                | 21 600 | 21 600 | 18 000 | 18 000 | 14 400                                                                               | 14 400 | 5 400                                                                                | 9 000                                                                                |
| $v$                                | 2,05   | 3,3    | 3,85   | 4,15   | 2,5                                                                                  | 2,4    | 2,2                                                                                  | 4,6                                                                                  |
| $p$ (baryes)                       | 1,3    | 2,2    | 3,0    | 4,2    | 6                                                                                    | 7,1    | 15,2                                                                                 | 17,1                                                                                 |
| $\frac{\lambda}{d}$                | 19     | 10,9   | 8      | 6,5    | 13                                                                                   | 5,95   | 5,1                                                                                  | 4,5                                                                                  |

relative inférieure à 1/400° n'affecte pas les résultats numériques indiqués.

**Discussion des résultats. Validité de la formule.** — Pour que la formule 10 soit valable, il faut qu'au point d'où proviennent les atomes qui franchissent l'ouverture  $o$  la distribution des vitesses des atomes soit celle qui correspond à l'équilibre à la température  $T$ . Or, cette distribution est perturbée au voisinage de l'ouverture  $o$  dont la présence a pour effet d'une part de diminuer la densité, d'autre part de modifier la répartition des vitesses, la moyenne des vitesses n'étant pas nulle, mais sensiblement dirigée vers l'ouverture. Cette perturbation s'atténue à mesure qu'on s'éloigne du trou. On doit s'attendre à la trouver faible aux points dont la distance à l'ouverture est grande devant les dimensions de celle-ci <sup>(1)</sup>. D'où la condition, mise en évidence par Knudsen, que le libre parcours moyen des molécules de la vapeur soit grand devant les dimensions de l'ouverture. Knudsen <sup>(2)</sup> a cherché à déterminer expérimentalement dans quelles limites de pression la formule (12) est valable. Il a conclu de ses expériences que, tant que le chemin moyen est supérieur à dix fois le diamètre  $d$  de l'ouverture on ne constate aucun écart entre les résultats expérimentaux et ceux que l'on déduit de la formule. Si pour un diamètre déterminé de l'ouverture on élève la pression, et si on fait croître ainsi le rapport du diamètre au libre parcours moyen  $\lambda$  au delà de 0,1, le rapport du débit à la surface de l'ouverture augmente. Mais en examinant les résultats des expériences de Knudsen on constate que l'accroissement relatif du débit par unité de surface quand le rapport  $\frac{d}{\lambda}$  atteint la valeur de  $1/5^e$  est inférieur à 5 o/o.

Pour évaluer, il est nécessaire de connaître le « diamètre »  $\sigma$  de l'atome de lithium. Ce diamètre a été évalué par un grand

<sup>(1)</sup> Il faut en outre, pour que l'équilibre statistique entre le liquide et la vapeur puisse être considéré à chaque instant comme réalisé, que la surface de l'ouverture soit petite devant la surface d'évaporation du métal.

<sup>(2)</sup> KNUDSEN, *Annalen der Physik*, 28, 1909, p. 999.

nombre de méthodes. La méthode dont il paraît le plus logique d'appliquer ici le résultat, à cause de la nature des phénomènes qu'elle fait intervenir, est celle employée par R. Lorenz <sup>(1)</sup> et qui consiste à appliquer la formule de Stokes-Einstein  $K = \frac{RT}{6\pi\eta r N_0}$  où  $K$  est le coefficient de diffusion,  $\eta$  le coefficient de viscosité du « solvant ». Elle conduit à la valeur  $1,57 \cdot 10^{-8}$  cm. pour le rayon de l'atome. Il est à remarquer que ce résultat coïncide avec ceux d'autres méthodes comportant le minimum d'arbitraires : valeur trouvée pour le rayon du domaine atomique dans les cristaux de lithium au moyen d'expériences de diffraction des rayons X <sup>(2)</sup> : de  $1,50$  à  $1,52 \cdot 10^{-8}$  cm. ; valeur déduite du volume atomique du lithium solide en supposant l'empilement tétraédrique <sup>(3)</sup>  $1,55 \cdot 10^{-8}$  cm.

A la valeur adoptée correspond pour le libre parcours moyen une valeur de  $8,43 \cdot 10^{-6}$  cm. dans les conditions normales, calculé à partir de la formule de Maxwell  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi\sigma^2}$  où  $n$  représente le nombre de molécules par cm<sup>3</sup>,  $\sigma$  le diamètre moléculaire.

Ceci impose pour chaque valeur de la pression, une limite supérieure au diamètre de l'ouverture. Celle-ci d'autre part ne doit pas être trop faible pour les raisons indiquées ci-dessous. C'est pourquoi les diamètres ont été choisis d'après une première série de mesures, de manière que le rapport  $\frac{\lambda}{d}$  soit supérieur à 5 (en fait, il a varié de 5,1 à 19).

On pourrait se demander s'il ne serait pas possible d'appliquer au résultat de chaque mesure calculé au moyen de la formule (12) une correction, fonction de  $\frac{\lambda}{d}$ , qui donnerait la vraie valeur de la pression,  $\lambda$  pouvant être considéré comme connu avec une exactitude suffisante étant donnée la coïncidence des valeurs données ci-dessus pour le rayon de l'atome

<sup>(1)</sup> R. LORENZ, *Zeits. f. Phys.*, 2, 1920, p. 175 et 6, 1921, p. 272.

<sup>(2)</sup> W. L. BRAGG, *Phil. Mag.*, (6) 40, 1920, p. 180.

<sup>(3)</sup> R. LORENZ, *Loc. cit.*

de lithium. Mais les expériences de Knudsen sont relatives à l'effusion totale, alors que j'ai utilisé seulement les atomes sortant de l'ouverture au voisinage de la normale. La correction à appliquer ici ne serait donc pas la même, et ne pourra être connue qu'au moyen d'expériences spéciales. Je considérerai seulement jusqu'à nouvel ordre, que les résultats de mes mesures peuvent être entachés d'une erreur systématique par excès pouvant atteindre un ordre de grandeur de 5 o/o environ.

**Erreurs dans les mesures.** *Mesure de  $v$ .* — La mesure de  $v$  se fait à 0 cm<sup>3</sup> 06 près, l'erreur relative correspondante est donc au maximum de 3 o/o — en y comprenant l'erreur sur  $\theta$  qui est d'ailleurs négligeable.

*Mesure de  $t$ :* l'erreur relative maximum sur  $t$  est inférieure à 1/2 500<sup>e</sup>, elle est tout à fait négligeable.

*Mesure de  $d$ :* En raison des irrégularités des bords du trou, le diamètre de celui-ci ne peut pas être déterminé à moins de 0 mm. 01 près. D'où une erreur relative variable, d'autant plus grande que le diamètre de l'ouverture est plus petit, et allant de 0,6 à 2,5 o/o. D'autre part la présence inévitable de gaz étrangers dans l'appareil entraîne la formation de composés solides non volatils, particulièrement d'hydrure de lithium : il arrive fréquemment qu'au cours d'une expérience un dépôt d'hydrure de lithium se forme sur la partie antérieure du creuset et obture partiellement l'ouverture. Quand la diminution relative de surface est trop considérable, cette circonstance entraîne le rejet de l'expérience. C'est pour diminuer l'importance de cette cause d'erreur que j'ai donné aux ouvertures des diamètres atteignant parfois le 1/5<sup>e</sup> du libre parcours. Il peut y avoir également obturation partielle de l'ouverture par du lithium fondu lorsque la différence de température entre la paroi supérieure du creuset et sa partie médiane est trop grande, soit parce que la face externe du bouchon est insuffisamment polie et rayonne trop,

soit parce que le contact entre le bouchon et le corps du creuset est imparfait. En fait, sur les huit expériences dont les résultats ont été retenus, trois (4, 5 et 8) ont comporté une obturation partielle des trous par des dépôts solides. Dans l'expérience 4 par exemple le diamètre qui était de 0 cm. 306 avant l'expérience était réduit à 0 cm. 277 après l'expérience. Dans les trois cas, j'ai adopté dans le calcul de la pression la valeur du diamètre mesuré avant l'expérience.

Il n'est pas douteux que cela entraîne une incertitude considérable sur le résultat des mesures correspondantes — aussi n'ai-je pas tenu compte de ces trois mesures pour établir la formule qui doit représenter les résultats.

*Mesure de D et l* : D est connu à 1/500<sup>e</sup> près environ, l à 1/300<sup>e</sup> près, d'où sur le terme  $\frac{D^2}{D^2 + 4l^2}$  une erreur possible de 1/100<sup>e</sup> environ.

*Mesure de T* : La température du lithium fondu est déterminée à 2° près environ, d'où une erreur relative maximum de 1/700<sup>e</sup> environ dans le calcul de la pression réelle à l'intérieur de l'enceinte. D'autre part, la température T à laquelle correspond cette pression pouvant être entachée d'une erreur  $\Delta T = 2^\circ$ , il en résulte sur la pression à T une erreur relative possible

$$\frac{\Delta p}{p} = \Delta T \times \frac{dp}{dT} \times \frac{1}{p} = \Delta T \times \frac{d(\log p)}{dT}$$

soit au maximum 2,3 0/0 environ.

Remarquons que ces deux erreurs sont de signes contraires et doivent se retrancher l'une de l'autre, mais la première est négligeable devant la seconde.

En additionnant ces erreurs on arrive, pour la limite de l'erreur relative possible dans la mesure de la pression à une température déterminée, au total de 14 0/0 environ. Mais il faut y ajouter l'erreur tenant au fait que, malgré les précautions prises, la température de la paroi supérieure du creuset est toujours plus basse que la température mesurée, qui est

celle du lithium en fusion. On peut prévoir que cette erreur, mal déterminée, est fonction croissante de la température.

**Représentation des résultats par une formule à deux paramètres.** — On est amené par des considérations de thermodynamique classique et moyennant certaines approximations à représenter les variations de la pression de vapeur saturante d'un liquide avec la température par une équation de la forme :

$$\log p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \log T,$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont des constantes calculables en fonction des paramètres qui interviennent dans l'expression de l'énergie

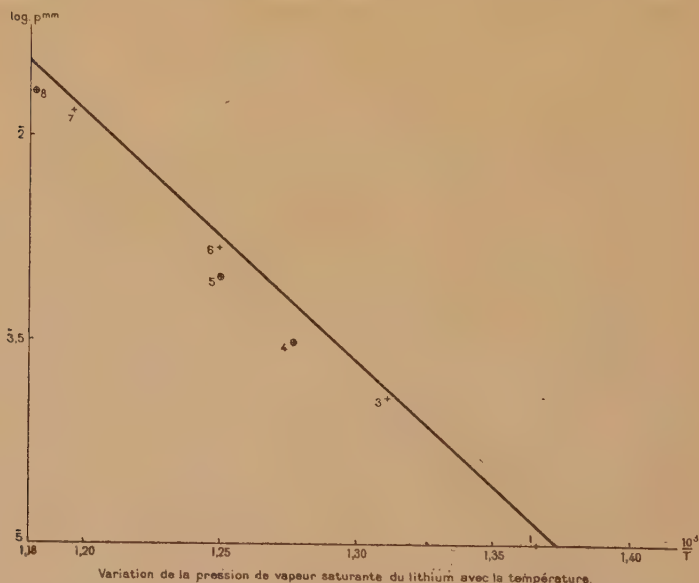


Fig. 11. — Les numéros correspondent à ceux du tableau de la page 43. Les points marqués  $\oplus$  correspondent aux expériences au cours desquelles le trou a été partiellement obturé.

interne et de l'entropie de la phase liquide et de la phase vapeur en fonction de la température. Mais quand les varia-

tions de  $p$  ne sont pas connues avec une grande précision, il suffit pour les représenter de recourir à une expression à deux paramètres du type  $\log p = \alpha' - \frac{\beta'}{T}$ .

C'est ainsi par exemple que, pour ce qui concerne les éléments, les Tables critiques internationales n'utilisent la formule à trois paramètres que pour le zinc et le cadmium.

La figure 11 représente les variations de la pression de vapeur saturante du lithium en fonction de la température entre  $459^{\circ}$  et  $572^{\circ}$ . En abscisses on a porté les valeurs de  $\frac{1}{T}$ , en ordonnées les valeurs de  $\log_{10} p$  ( $p$  étant exprimé en mm. de mercure). La droite :

$$(39) \quad \log_{10} p = -\frac{A}{T} + B \quad \text{où } A = 6110 \text{ et } B = 5,39$$

représente, à moins de 13 o/o près, les résultats des mesures considérées comme correctes.

**Chaleur de vaporisation.** — Connaissant la loi de variation de la pression de vapeur saturante avec la température, on peut en déduire la chaleur de vaporisation par la formule de Clapeyron :

$$L = \frac{T}{J} (u' - u) \frac{dp}{dT},$$

$u'$  et  $u$  désignant respectivement les volumes spécifiques de la vapeur et du liquide. Si l'on néglige  $u$  devant  $u'$  et si, on assimile la vapeur à un gaz parfait, pour lequel  $u' = \frac{RT}{Mp}$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits rapportée à la molécule-gramme,  $M$  la masse moléculaire, on obtient la formule :

$$L = \frac{RT^2}{JM} \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{RT^2}{J} \frac{d \log p}{dT},$$

ou, comme  $\log p = \frac{A}{T} + B$  :

$$L = \frac{R}{J} \frac{A}{M} \times 2,303,$$

le facteur numérique 2,303 représentant le logarithme népé-

rien de 10; d'où, comme  $\frac{R}{J} = 1,986$ ,  $A = 6,110$ ,  
 $M = 6,94$ .

$L = 4027$  petites calories par gramme, et pour un atome-gramme.

$L' = 27950$  calories, soit sensiblement :

$L' = 28$  grandes calories.

Cette quantité doit être considérée comme constante dans les limites où la formule à deux paramètres suffit pour représenter les variations de la pression de la vapeur saturante. Comme la valeur de  $A$ , supposée déduite des valeurs  $p_1$  et  $p_2$  de la pression à deux températures déterminées  $T_1$  et  $T_2$  ne dépend pas des valeurs absolues de  $p_1$  et  $p_2$  mais seulement de leur rapport, on conçoit que les erreurs systématiques qui affectent les différentes déterminations de la pression en les multipliant par un même coefficient numérique s'éliminent dans le calcul de  $A$ . Comme d'autre part la valeur adoptée pour  $A$  peut être considérée comme une valeur moyenne d'où l'on peut espérer que les erreurs fortuites sont partiellement éliminées, il paraît légitime d'affirmer que  $A$ , et par conséquent  $L'$ , sont connus avec une précision nettement supérieure à celle d'une mesure particulière de la pression <sup>(1)</sup>.

D'ailleurs il est intéressant de remarquer que la valeur de  $L'$  indiquée plus haut coïncide presque exactement avec celle calculée par Haber <sup>(2)</sup>. Haber calcule la chaleur de vaporisation au triple point comme différence de la chaleur de sublimation et de la chaleur de fusion. La chaleur de sublimation est la somme de l'énergie d'ionisation et de

<sup>(1)</sup> Cela exige que les mesures de pression d'où est déduite la valeur de  $A$  s'échelonnent sur un intervalle de température assez grand et que le rapport des pressions correspondant respectivement à la température la plus élevée et la plus basse soit représenté par un nombre assez élevé — conditions qui se trouvent remplies ici.

<sup>(2)</sup> *Sitz. Berichte der Ak., Berlin*, 1919, 1, p. 506.

l'énergie du réseau cristallin du lithium solide. L'énergie d'ionisation est calculée en utilisant la fréquence de la limite de la série principale; l'énergie du réseau est déduite de la connaissance du volume atomique et de la compressibilité. Haber obtient ainsi la valeur :

$L' = 28,2$  grandes calories au triple point.

Mais une coïncidence aussi précise des deux résultats doit être considérée comme fortuite, leur différence étant bien inférieure aux erreurs dont l'un et l'autre peuvent être entachés (1).

(1) *Note ajoutée à la correction des épreuves.* — Je viens seulement d'avoir connaissance de mesures de la pression de vapeur saturante du lithium antérieures aux miennes et dues à Hartmann et Schneider (H. HARTMANN et R. SCHNEIDER, *Zeits. f. anorg. chem.*, 180, 1929, p. 275). Ces auteurs ont déterminé la température d'ébullition du lithium dans une atmosphère d'argon de pression variable, allant de 17 à 94 mm. de mercure, les températures correspondantes s'échelonnant entre 931° et 1080°. L'extrapolation de leurs résultats aux basses températures conduit à des valeurs de la pression qui coïncident à peu près avec celles que j'ai mesurées moi-même à 459° et 470°, mais qui surpassent les miennes aux températures élevées dans un rapport croissant avec la température. Cette divergence paraît pouvoir s'expliquer, au moins partiellement, par les inégalités de température existant dans mes expériences entre le lithium fondu et la paroi supérieure du creuset : ces inégalités croissent avec la température ; de plus leur effet sur le débit du jet est d'autant plus sensible que le libre parcours des atomes à l'intérieur du creuset est plus petit : il devient nul quand les atomes sortant du creuset proviennent directement de la surface du métal fondu, sans avoir subi de chocs à l'intérieur du creuset. De nouvelles expériences, d'où cette cause d'erreur aura été éliminée, seront nécessaires pour trancher la question.

## DEUXIÈME PARTIE

### OBSERVATIONS SPECTROSCOPIQUES SUR LA VAPEUR DE LITHIUM

#### CHAPITRE PREMIER

#### Résonance de la vapeur de lithium.

On sait que la vapeur de sodium éclairée par la raie D l'absorbe énergiquement, et réémet la raie absorbée et celle-là seule. C'est le phénomène de la résonance optique découvert par Wood <sup>(1)</sup> sur le sodium et observé par la suite sur le mercure, puis sur un certain nombre de vapeurs monoatomiques. Pour chaque vapeur monoatomique il existe une, quelquefois plusieurs raies de résonance. D'une façon générale une raie de résonance est la première d'une série aboutissant au niveau normal de l'atome ; pour les alcalins il y a une seule raie de résonance au sens indiqué plus haut, qui est la première raie de la série principale, c'est-à-dire la raie  $nS-nP$  (avec  $n = 2$  pour le lithium, 3 pour le sodium...). L'observation du phénomène relativement facile pour le sodium en raison de sa maniabilité assez grande, de sa tension de vapeur assez élevée à des températures relativement basses, à cause surtout de la grande sensibilité de l'œil à la raie D, devient plus difficile pour les autres alcalins. Elle a cependant été faite par Wood lui-même sur le cæsium <sup>(2)</sup> ;

<sup>(1)</sup> Wood, *Phil. Mag.*, t. 10, 1905, p. 513.

<sup>(2)</sup> Wood, *Phys. Rev.*, t. 24, 1924, p. 243.

j'ai pu la faire sur le lithium <sup>(1)</sup>; enfin Nielsen et Wright <sup>(2)</sup> ont pu observer la résonance du potassium.

**Méthode employée.** — J'ai déjà indiqué pour quelles raisons il paraissait particulièrement commode d'employer pour produire la résonance du lithium la méthode des jets atomiques employée par L. Dunoyer pour le sodium <sup>(3)</sup>.

Je décrirai successivement le dispositif employé pour la production du jet, les sources produisant la lumière excitatrice, et les résultats de l'observation visuelle et spectroscopique.

**Production du jet.** — Le jet est produit au moyen de l'appareil décrit dans la première partie, les ouvertures *o* et *o'* ayant des formes convenables; j'ai tout d'abord employé pour l'observation visuelle, deux ouvertures circulaires de 5 mm. de diamètre, distantes de 30 mm. environ. Par la suite, pour des raisons que j'indiquerai plus loin, j'ai également employé dans diverses expériences et notamment dans l'étude de la structure de la raie d'absorption des ouvertures de forme rectangulaire.

Pour supprimer dans la mesure du possible la lumière parasite, toute la paroi du récipient de pyrex est rendue opaque au moyen de vernis noir mat; il ne reste comme parties transparentes que les deux fenêtres orientées à angle droit, par où se font l'éclairement et l'observation. Des deux fenêtres opposées aux précédentes, l'une porte, mastiquée, une « corne de Lord Rayleigh », l'autre est constituée par le raccord de la canalisation de vide qui, recourbée à angle droit à peu de distance de ce raccord et également noircie, joue le même rôle que la corne.

<sup>(1)</sup> C. R. 183, 1926, p. 124.

<sup>(2)</sup> J. R. NIELSEN et N. WRIGHT, *Journ. Opt. Soc. A.*, 20 (1930), p. 27.

<sup>(3)</sup> L. DUNOYER, *Le Radium*, 10, 1913, p. 400.

**Sources excitatrices.** — La source excitatrice doit être de fonctionnement stable, avoir un éclat aussi grand que possible, et fournir une raie non renversée. Il est d'autre part utile que cette raie soit suffisamment large pour couvrir tout l'intervalle de la raie de résonance, qui, comme il sera indiqué plus loin, comprend trois composantes. J'ai eu recours à différentes sources que je décrirai rapidement.

**Arc au lithium dans le vide.** — J'ai réalisé un arc au lithium analogue à celui décrit par Mc Lennan et Ainslie <sup>(1)</sup> et utilisé par eux dans l'étude de la structure de la raie 6708; il s'est montré peu stable, la structure de la raie émise variant constamment, entraînant des variations de l'intensité de la résonance.

**Flammes.** — J'ai utilisé d'abord avec succès la flamme d'un brûleur Mecker alimenté à l'aide d'air comprimé ayant traversé un pulvérisateur à solution de chlorure de lithium analogue à ceux utilisés par Gouy et d'autres auteurs, en particulier Dunoyer. Le spectre de cette flamme contient outre la raie 6708, la raie D du sodium présent comme impureté; un écran Wratten n° 29 ne laisse passer que la raie 6708. Cette source a l'inconvénient d'avoir peu d'éclat; de plus la raie émise est trop étroite pour certains usages.

**Flamme à poudre.** — Un barboteur renferme au lieu de liquide du carbonate de lithium en poudre fine, il est traversé par un courant d'hydrogène. La flamme de l'hydrogène brûlant à sa sortie du barboteur est fortement colorée, émettant la raie 6708 et la raie D du sodium <sup>(2)</sup>. Mais cet appareil présente l'inconvénient de produire une grande quantité de

<sup>(1)</sup> Mc LENNAN et AINSLIE, *Proc. Roy. Soc.*, **101**, 1921, p. 342.

<sup>(2)</sup> Un appareil analogue a été décrit par HUNTER. *Journal of the Chemical Society*, **25** (1924), 1401.

poussières ; de plus il est difficile de rendre son fonctionnement suffisamment régulier, même en agitant la poudre au moyen d'une hélice <sup>(1)</sup> maintenue en rotation par un petit moteur électrique. La poudre est entraînée par saccades, la flamme devenant par instants beaucoup plus éclatante, la résonance au contraire s'éteignant alors presque totalement par suite du renversement de la raie excitatrice.

**Flamme à verre fondu.** — Au cours d'un travail sur la résonance de la vapeur de sodium, nous avons employé M. Y. Rocard et moi une flamme très chaude (chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène) colorée par une baguette de verre peu fusible (pyrex) maintenue dans la flamme. Cette flamme émet presque uniquement la raie D et possède un éclat bien supérieur à celui de la flamme d'un brûleur à gaz ordinaire colorée par un fragment de chlorure de sodium. En plaçant la baguette de verre du côté opposé à la direction du faisceau utilisé, on évite le renversement spontané. J'ai utilisé pour produire la raie 6 708 une flamme analogue en substituant au pyrex un verre au lithium obtenu en maintenant pendant une vingtaine de minutes à une température supérieure à 1 000° un mélange de silice (5 g.) de lithine (2 g.) et de borate de lithium (2 g.). On obtient une flamme orangée qui émet principalement la raie D de sodium et la raie 6 708 ; après interposition d'un écran Wratten n° 29 il ne subsiste dans la lumière émise que la raie 6 708. La raie ainsi émise présente une largeur de 0,3 à 0,5 Å. L'éclat de la flamme reste à peu près constant pendant plusieurs minutes, ce qui est suffisant pour bon nombre d'expériences. Pour des poses plus longues, il est nécessaire de déplacer la baguette de verre pour en utiliser des parties différentes.

Un condenseur forme sur le jet l'image d'une ouverture rectangulaire d'environ 5 × 10 mm. placée devant la flamme.

(1) Cf. les flammes employées par Dufour dans l'étude de l'effet Zeeman, DUFOUR, *Le Radium*, 5 (1908), p. 293.

**Observation visuelle et photographique.** — Dans ces conditions, si l'on fait croître progressivement la température du four, le jet défini au moyen de deux diaphragmes circulaires de 5 mm. de diamètre distants de 30 mm., commence à apparaître quand la température du four est d'environ 500°. Les deux bords du jet, le bord avant, du côté de la source, et le bord arrière du côté opposé, ont le même éclat, l'absorption par le jet étant alors négligeable. La température s'élevant, l'éclat augmente sans tout d'abord cesser d'être uniforme; puis, la densité du jet devenant suffisante pour que l'absorption soit sensible, l'éclat du bord avant devient supérieur à celui du bord arrière qui finit par être obscur.

**Spectre de la résonance.** — Comme il fallait s'y attendre, l'observation spectroscopique montre que la radiation émise comprend uniquement la raie 6708.

En raison de l'écart très faible entre les deux composantes principales de la raie 6708 ( $2S_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{1}{2}}$  et  $2S_{\frac{1}{2}} - 2P_{\frac{3}{2}}$ ) il m'a été impossible d'obtenir la résonance au moyen de chacune de ces deux raies séparément, ainsi que cela a été fait pour le sodium par Dunoyer et Wood <sup>(1)</sup>.

---

<sup>(1)</sup> WOOD et DUNOYER, *Le Radium*, 11 (1914), p. 119.

## CHAPITRE II

### Structure de la raie 6708 du lithium.

**Historique.** — Le problème de la structure de la raie 6708 du lithium présente un intérêt particulier du fait que le lithium est un mélange de deux isotopes dont les masses atomiques (6 et 7) ont entre elles une différence relative plus grande que tous les autres isotopes et aussi parce que l'atome de lithium, le premier dans la série des métaux alcalins, possède une structure relativement simple.

En fait la structure de la raie 6708 a donné lieu à d'assez nombreux travaux. Zeeman <sup>(1)</sup> fut le premier à montrer, en opérant par absorption, que cette raie n'était pas simple, et comportait deux composantes dont il évalua l'intervalle à  $0,25 \text{ \AA}$ , puis dans une mesure plus précise <sup>(2)</sup> à  $0,144 \text{ \AA}$ . Il constata en outre l'apparition, aux pressions élevées, de nouvelles raies d'absorption au voisinage du doublet principal. Par la suite l'intervalle des deux raies fut l'objet de nouvelles mesures, en particulier de Kent <sup>(3)</sup> qui, étudiant au moyen d'un échelon la structure de la raie 6708 émise par des étincelles dans l'air et dans le vide et par un tube à décharge dans le vide, trouva comme séparation du doublet le nombre  $0,151 \text{ \AA}$ . King <sup>(4)</sup> observa dans un arc et dans un four électrique, une structure variant suivant les conditions d'observation : mais les aspects observés par lui semblent pouvoir s'expliquer par le renversement plus ou moins accentué des

(1) ZEEMAN, *Phys. Zeits.*, **14** (1913), p. 405.

(2) ZEEMAN, *Phys. Zeits.*, **14** (1913), p. 913.

(3) KENT, *Astrophys. J.*, **40** (1914), p. 337.

(4) KING, *Astrophys. J.* **44** (1916), p. 174.

deux composantes découvertes par Zeeman, elles-mêmes plus ou moins élargies. Zeeman lui-même, en 1921 <sup>(1)</sup>, examinant à nouveau ses clichés photographiques de 1913, y découvrit, à côté du doublet déjà connu, un satellite faible de plus grande longueur d'onde, à 0,18 Å environ de la composante rouge du doublet. Il supposa que ce satellite pouvait faire partie d'un doublet attribuable à l'isotope 6 du lithium et dont la composante violette coïnciderait avec la composante rouge du doublet intense. En 1922 Mc Lennan et Ainslie <sup>(2)</sup>, étudiant la raie 6 708 émise par un arc au lithium dans le vide, la trouvèrent formée de quatre composantes, qu'ils attribuèrent aux deux isotopes du lithium : mais cette interprétation prêtait à de nombreuses critiques, qui furent formulées par Merton <sup>(3)</sup> et Green <sup>(4)</sup>. J'ai pu observer moi-même une structure analogue à celle décrite par Mc Lennan et Ainslie en examinant avec l'aide d'un échelon la raie 6 708 émise par un arc dans le vide à peu près semblable à celui qu'ils employaient. Mais le fonctionnement de cet arc était peu stable (moins stable probablement que celui de Mc Lennan et Ainslie) et la structure variait constamment et très rapidement. Certaines des structures observées semblaient correspondre au renversement du doublet principal sur le fond constitué par les deux raies élargies et confondues, mais le quartet observé par Mc Lennan et Ainslie n'a pas l'apparence d'une structure due au renversement, et sans doute faut-il faire intervenir, pour l'expliquer, ainsi que l'a proposé Green <sup>(5)</sup>, des phénomènes plus complexes. Schüler et Wurm <sup>(6)</sup> furent semble-t-il les premiers à établir d'une façon sûre l'existence outre les deux composantes principales, d'une troisième

(1) Voir le *Rapport du Congrès Solvay de 1921*, p. 72.

(2) MC LENNAN et AINSLIE, *Proc. Roy. Soc. A.*, **101** (1922), p. 342.

(3) MERTON, *Nature*, **110** (1922), p. 632.

(4) GREEN, *Phys. Rev.*, **25** (1925), p. 582.

(5) GREEN, *loc. cit.*

(6) H. SCHÜLER et K. WURM, *Naturwiss.*, **15** (1927), p. 971.

composante plus faible située du côté des grandes longueurs d'onde, avec un intervalle sensiblement égal à celui des deux composantes principales. Ils é mirent l'hypothèse que ce satellite représente la composante faible (de plus grande longueur d'onde) de l'isotope 6, et que la deuxième raie de la paire (composante forte de l'isotope 6) coïncide à peu près avec la composante faible de l'isotope 7. Cette hypothèse concorde d'ailleurs avec celle qu'avait proposée Zeeman en 1921. Mes propres recherches qui seront exposées plus loin, vinrent confirmer les résultats de Schüller et Wurm et les préciser, en fixant à 0,150 Å. l'intervalle du doublet principal et à 0,156 Å. l'intervalle entre la troisième composante et la composante de plus grande longueur d'onde du doublet principal <sup>(1)</sup>. Peu de temps après la publication de mes résultats parut un travail de Hughes et Eckart <sup>(2)</sup>; la valeur observée par eux de l'intervalle entre la troisième composante et le doublet principal est comprise entre 0,155 et 0,160, en accord avec ma propre mesure. En outre ces deux auteurs ont donné une théorie de l'influence de la masse du noyau sur la fréquence des raies émises. Je reviendrai plus loin sur la comparaison entre le résultat de leur calcul et les faits expérimentaux.

**Méthode.** — Il me parut que les conditions d'émission de la radiation de résonance devaient faire prévoir une finesse aussi grande que possible des raies émises. En effet, les influences qui pourraient élargir ou compliquer les raies sont supprimées ou en tout cas considérablement atténuées : les atomes qui émettent sont soustraits à tout champ électrique ou magnétique (le champ terrestre excepté). D'autre part, le nombre des chocs entre atomes est très petit : j'ai montré plus haut qu'il était près de trois fois plus faible que dans une atmosphère de vapeur en équilibre à la température du

<sup>(1)</sup> *C. R.*, 490 (1930), p. 1185.

<sup>(2)</sup> HUGHES et ECKART, *Phys. Rev.*, 36 (1930), p. 694.

four dont le jet est issu et où la densité de matière serait la même qu'à l'intérieur du jet. Or à  $572^{\circ}$  et à 4 cm. de l'ouverture du four supposée circulaire et de 5 mm. de diamètre, la densité d'après la formule 34 correspond à une pression de 0.17 barye environ, et le nombre des chocs subis par un atome déterminé serait le même que dans une atmosphère à la pression de 0,06 barye environ à  $572^{\circ}$ ; cette cause d'élargissement de la raie peut donc être considérée comme prati-

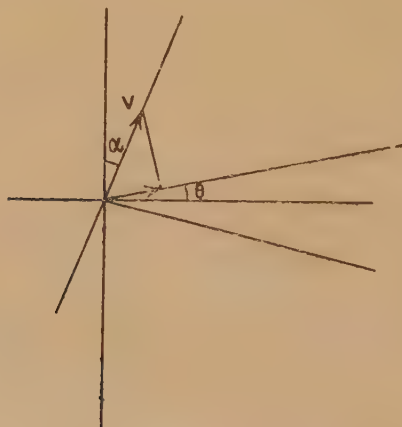


Fig. 12.

quement négligeable, même si l'on tient compte des gaz étrangers dont la pression peut atteindre cet ordre de grandeur de quelques centièmes de barye. Enfin l'élargissement par effet Doppler est considérablement réduit : seule intervient en effet pour déplacer la raie émise par un atome la composante de la vitesse de l'atome dans la direction d'observation, or cette composante ne peut atteindre qu'une petite fraction de la vitesse totale,  $1/5^e$  par exemple dans un jet défini au moyen de deux ouvertures de 5 mm. de diamètre, distantes de 25 mm. en supposant qu'on n'utilise qu'un pinceau étroit de lumière émis normalement à l'axe du jet.

Mais il peut arriver, en particulier quand on utilise la plaque photographique, que l'on admette dans l'appareil récepteur un faisceau lumineux d'angle solide relativement grand : si  $\alpha$  est l'angle maximum que peut faire avec l'axe du jet la direction de la vitesse d'un atome et si  $\theta$  est le demi-angle au sommet du cône des rayons admis dans l'instrument, la composante de la vitesse  $v$  de l'atome dans la direction d'observation peut atteindre  $v \sin(\theta + \alpha)$  (fig. 12). En fait dans les expériences se rapportant à la structure de la raie 6 708 l'angle  $\theta$  est resté très petit ( $1/20^\circ$  de radian environ) : dans ces conditions, l'élargissement de la raie par effet Doppler est dû surtout à « l'ouverture » du jet.

Ainsi la raie émise par résonance semble devoir se prêter particulièrement bien à l'étude de la structure fine de la raie 6 708. Mais l'éclat du jet reste faible et il n'existe pas de plaques photographiques assez sensibles dans la région spectrale correspondante pour permettre d'obtenir des clichés de la raie

6 708 émise par résonance et analysée au moyen de spectroscopes interférentiels à grand pouvoir de résolution. C'est pourquoi j'ai dû me borner à l'étude de la raie d'absorption.

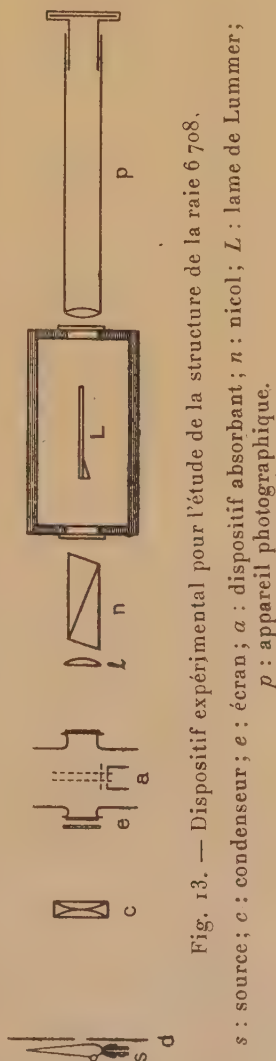


Fig. 13. — Dispositif expérimental pour l'étude de la structure de la raie 6 708.  
 s : source ; c : condenseur ; e : écran ; a : dispositif absorbant ; n : nicol ; L : lame de Lummer ;  
 p : appareil photographique.

**Dispositif expérimental.** — Il est représenté schématiquement par la figure 13. Il comporte : 1° la source de lumière *s*; 2° le dispositif absorbant; 3° le spectroscopie interférentiel.

**Source de lumière.** — La source employée est la flamme d'un chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, colorée par un verre au lithium (voir plus haut).

**Système absorbant.** — Il est constitué par un jet atomique que le faisceau lumineux provenant de la source traverse normalement à la direction moyenne du jet. Ce jet est obtenu au moyen du dispositif déjà décrit. Pour rendre aussi faible que possible l'élargissement de la raie d'absorption par effet Doppler tout en laissant au jet une densité suffisante, j'ai utilisé des jets en nappes, définis par deux ouvertures rectangulaires dont les grands côtés sont perpendiculaires au rayon moyen du faisceau éclairant : ainsi les atomes constituant le jet ont leurs vitesses sensiblement contenues dans un plan perpendiculaire au faisceau éclairant, leurs composantes de vitesse suivant la direction du faisceau sont très réduites ; les vitesses normales au faisceau peuvent au contraire garder des valeurs notables (<sup>1</sup>).

J'ai le plus souvent utilisé deux tels jets parallèles, chacun des deux diaphragmes portant deux ouvertures identiques. Le diaphragme supérieur comporte alors entre les deux ouvertures une cloison destinée à assurer l'indépendance des deux jets.

(<sup>1</sup>) Il est à remarquer que si l'on observe dans ces conditions la lumière émise par résonance dans une direction normale au faisceau excitateur, la raie d'émission sera notablement élargie par effet Doppler. Si l'on permute la direction d'excitation et la direction d'observation, la raie d'absorption sera large et la raie d'émission étroite, en admettant que leurs largeurs soient déterminées uniquement par l'effet Doppler. Des considérations analogues ont été développées par Rumpp. *Zs. f. Phys.*, 29, p. 196, 1924.

**Spectroscope interférentiel.** — J'ai tout d'abord utilisé un échelon de Michelson, puis un étalon de Pérot et Fabry ; j'ai reconnu que ces deux instruments présentaient l'inconvénient de nécessiter des temps de pose exagérément longs ; l'échelon à cause de sa faible dispersion qui fait que l'on doit employer de forts grossissements (ou, pour la photographie, des objectifs à grande distance focale) ; l'étalon par suite de la grande densité qu'il faut donner au platinage si l'on veut obtenir un grand pouvoir de résolution sans écarter trop les deux lames, c'est-à-dire en laissant à l'appareil un champ suffisant. Il m'a semblé que la lame de Lummer présentait l'avantage de pouvoir posséder en même temps une clarté et une dispersion suffisantes et un grand pouvoir de résolution. J'ai pu utiliser deux lames <sup>(1)</sup> l'une en quartz, l'autre en verre, qui ont été mises à ma disposition par M. E. Bloch, et dont les caractéristiques sont indiquées ci-après.

**Lame en quartz.** — Longueur 12 cm., épaisseur 4,296.

L'axe optique est perpendiculaire au plan de symétrie de la lame (c'est-à-dire parallèle au petit côté) ; indice (ordinaire) pour la raie 6 708 : 1,54 145.

Valeur du coefficient  $n\lambda \frac{\partial \lambda}{\partial n}$  pour  $\lambda = 6\,708 \text{ \AA}$  calculée d'après la connaissance de l'indice  $n$  pour les longueurs d'onde 5 893, 6 708 et 7 682  $\text{\AA}$  : — 0,0 327.

Coefficient de dilatation linéaire perpendiculairement à l'axe :  $= + 13,25 \cdot 10^{-6}$ .

Coefficient de variation de l'indice avec la température pour  $\lambda = 6\,708$  :  $0,55 \cdot 10^{-5}$  <sup>(2)</sup> environ.

<sup>(1)</sup> Fournies par la maison Adam Hilger de Londres.

<sup>(2)</sup> Nombre obtenu en extrapolant les valeurs de ce coefficient déterminées expérimentalement jusqu'à 6 430  $\text{\AA}$ .

*Dispersion* <sup>(1)</sup>. — En désignant par  $n$  l'indice de la lame,  $\lambda$  la longueur d'onde  $i$  l'angle d'émergence (voisin de  $90^\circ$ ) (fig. 14), on a :

$$\frac{di}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{2}{\sin 2i} \left[ n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} - (n^2 - \sin^2 i) \right],$$

ou en désignant par  $\alpha = \frac{\pi}{2} - i$  l'angle du rayon émergent avec la lame :

$$(1) \quad \frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{2}{\sin 2\alpha} \left[ n^2 - \cos^2 \alpha - n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right].$$

Dans cette formule il faudra remplacer  $n$  par la valeur de l'indice ordinaire du quartz pour la raie étudiée; en effet,

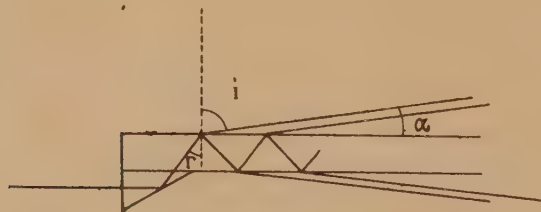


Fig. 14.

dans toutes mes expériences c'est le rayon ordinaire que j'ai utilisé : le nicol polariseur qu'il est nécessaire d'intercaler sur le faisceau avait sa petite diagonale orientée normalement à la surface de la lame. Les franges ainsi obtenues sont rectilignes, alors qu'elles sont courbes quand on utilise le rayon extraordinaire (petite diagonale du nicol parallèle à la lame). Cette circonstance suffit à imposer l'utilisation du rayon ordinaire.

<sup>(1)</sup> Pour la théorie de la lame de Lummer, voir par exemple : SIMÉON, *Journal of Scientific Instruments* I, p. 296, 1924, HANSEN, *Zeitschrift für Wissenschaftliche Photographie*, 23, p. 17, 1924, E. GEHRCKE, *Handbuch der Physikalischen Optik*, 2, p. 199.

La formule (1) montre que pour de petites valeurs de  $\alpha$  la dispersion varie en raison inverse de  $\alpha$ . En fait, dans mes expériences, l'angle  $\alpha$  n'a jamais atteint 1°30'. On peut alors avec une erreur relative inférieure à 1/1000<sup>e</sup> remplacer la formule (1) par la suivante :

$$(2) \quad \frac{dx}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{\alpha} \left[ n^2 - 1 - n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right].$$

Etant donné la petitesse de l'intervalle occupé par la structure à étudier, on peut considérer dans le second membre  $\lambda$  comme constant et égal à la longueur d'onde moyenne de la raie. Si  $\lambda$  et  $\lambda'$  sont les longueurs d'onde de deux composantes,  $\alpha$  et  $\alpha'$  les angles correspondants, on déduit de la formule (2) l'expression suivante de l'intervalle  $\lambda - \lambda'$  :

$$(3) \quad \lambda - \lambda' = \frac{\alpha^2 - \alpha'^2}{2 \left[ \frac{n^2 - 1}{\lambda} - n \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right]} \\ = (\alpha - \alpha') \frac{\alpha + \alpha'}{2} \frac{1}{\frac{n^2 - 1}{\lambda} - n \frac{\partial n}{\partial \lambda}},$$

soit ici, pour la raie 6708 ;

$$(4) \quad \lambda - \lambda' = 4760 (\alpha - \alpha') \frac{\alpha + \alpha'}{2} \text{ Å.}$$

*Champ de la lame.* — L'écart angulaire  $\delta\alpha$  entre les franges d'ordres successifs correspondant à une même longueur d'onde, est donné par la formule :

$$(5) \quad \delta\alpha = \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}}{e \sin 2\alpha},$$

où  $e$  désigne l'épaisseur de la lame ; pour un même ordre d'interférence il correspond à une différence de longueur d'onde  $\delta\lambda$  donnée par :

$$\delta\lambda = \delta\alpha \frac{d\lambda}{d\alpha} = \frac{\lambda \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}}{e \sin 2\alpha} \frac{\lambda \sin 2\alpha}{2 \left( n^2 - \cos^2 \alpha - n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)} \\ = \frac{\lambda^2 \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha}}{2e \left( n^2 - \cos^2 \alpha - n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right)}$$

soit en valeur approchée :

$$(6) \quad \delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2e\sqrt{n^2 - 1}},$$

c'est-à-dire environ  $0,45 \text{ \AA}$  pour la lame considérée : c'est la longueur que peut atteindre l'intervalle total occupé par la raie étudiée sans que les spectres successifs empiètent les uns sur les autres.

*Pouvoir de résolution.* — On obtient une évaluation approximative du pouvoir de résolution en admettant que la largeur de l'image donnée par une raie parfaitement monochromatique est celle que l'on calcule par la formule de Lord Rayleigh à partir de la largeur  $l \sin \alpha$  du faisceau correspondant à l'émergence  $\alpha$ . On a alors,  $l$  désignant la longueur de la lame :

$$R = \frac{l}{\lambda \cos \alpha} \left( n^2 - \cos^2 \alpha - n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda} \right),$$

soit en première approximation :

$$(7) \quad R = \frac{l(n^2 - 1)}{\lambda}$$

ce qui donne ici pour la raie 6708 un nombre voisin de 250.000 : deux composantes dont les longueurs d'onde différeraient de  $0,027 \text{ \AA}$  devraient donc donner des franges distinctes. Je n'ai pas déterminé expérimentalement de façon précise le pouvoir de résolution, mais la finesse des franges obtenues avec une seule raie semble prouver qu'il n'est pas très éloigné de sa valeur théorique.

*Influence de la température.* — Il est nécessaire, pour que la netteté des franges obtenues corresponde à ce pouvoir de résolution, que la lame soit parfaitement propre, et que sa température soit parfaitement uniforme. Lorsqu'on opère par photographie, ce qui est le cas le plus fréquent, il est en outre nécessaire que la température soit constante pendant la durée d'une pose. Pour nous rendre compte du degré

de rigueur avec lequel cette condition doit être remplie, cherchons comment varie l'ordre d'interférence  $R$  au centre (c'est-à-dire pour  $\alpha = 0$ ) en fonction de la température. On a :

$$R = \frac{2ne \cos r}{\lambda},$$

avec  $n \sin r = 1$

En différentiant ces deux formules on trouve, après des calculs élémentaires, que la variation  $\Delta R$  de l'ordre d'interférence est donnée par l'équation  $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\frac{\Delta n}{n}}{1 - \frac{1}{n}} + \frac{\frac{\Delta e}{e}}$  où  $\Delta n$

et  $\Delta e$  représentent les variations de l'indice et de l'épaisseur correspondant à la variation de température  $\Delta \theta$ . Si l'on désigne par  $\frac{\partial n}{\partial \theta}$  et  $\frac{\partial e}{\partial \theta}$  les coefficients de variation de  $n$  et de  $e$  en fonction de  $\theta$ , on aura :

$$(8) \quad \frac{\Delta R}{R} = \Delta \theta \left( \frac{1}{1 - \frac{1}{n}} \frac{\partial n}{\partial \theta} + \frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial \theta} \right),$$

ici :

$$R = 15\,000 \text{ environ,}$$

$$\frac{\partial n}{\partial \theta} = 0,55 \cdot 10^{-5} \text{ environ,}$$

$$\frac{1}{e} \frac{\partial e}{\partial \theta} = 13,25 \cdot 10^{-6},$$

d'où :

$$\Delta R = 0,30 \Delta \theta \text{ environ.}$$

Ainsi une variation de température de  $1^\circ$  produit un déplacement de trois dixièmes de frange. On peut par exemple admettre que l'on profite de toute la qualité de l'instrument si le déplacement ne dépasse pas le  $1/10^e$  de l'intervalle qui correspond au pouvoir de résolution. Comme cet intervalle est d'environ  $1/17^e$  de l'interfrange, la variation de la température pendant la durée d'une pose doit être inférieure à  $\frac{1^\circ}{3 \times 17}$  soit sensiblement  $0,02$  : il est donc nécessaire de met-

tre la lame à l'abri des variations de température. Aussi la lame est-elle entourée d'une boîte métallique dont la double paroi est parcourue par un courant d'eau. La boîte possède deux fenêtres fermées par des glaces mastiquées pour l'entrée et la sortie de la lumière. Un thermomètre indique la température à l'intérieur de l'enceinte.

**Lame en verre.** — longueur 20 cm., épaisseur 6 mm. 03.

Indice de réfraction pour la raie 6 708 : 1,50 586 (Ce nombre a été calculé à partir des valeurs de l'indice indiquées par le constructeur pour les raies 6 563 et 5 893 en extrapolant une formule de dispersion à deux paramètres de la forme  $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$ ).

Valeur numérique du coefficient  $n\lambda \frac{\partial n}{\partial \lambda}$  : — 0,0280.

*Coefficient de variation de l'indice avec la température.*

— En l'absence d'une détermination expérimentale, on peut admettre, d'après les résultats des mesures effectuées sur des verres du même type (crowns boro-siliciques), que, dans la région spectrale étudiée, le coefficient  $\frac{\partial n}{\partial \theta}$  est inférieur à 1,5 10<sup>-6</sup>.

*Dispersion.* — Un calcul analogue à celui fait plus haut donne ici pour la raie 6 708 :  $\lambda - \lambda' = 5\,177 (\alpha - \alpha') \frac{\alpha + \alpha'}{2} \text{ \AA.}$

*Champ de la lame.* — Il est de 0,33 Å environ.

*Pouvoir de résolution.* — Il est de 375 000 environ. La limite de séparation est de 0,018 Å, ce qui correspond à un peu moins du 1/18<sup>e</sup> du champ. La remarque faite à propos de la lame de quartz au sujet du pouvoir de résolution s'applique à la lame de verre.

*Influence de la température.* — En admettant que le coefficient de dilatation linéaire est inférieur à 10<sup>-5</sup>, on trouve, comme limite de  $\Delta R$ , sensiblement 0,3  $\Delta \theta$  : les

mêmes précautions doivent être prises contre les variations de température que dans l'emploi de la lame de quartz.

**Appareil photographique.** — Il était constitué par une lunette Edelman modifiée de manière qu'une plaque photographique puisse être placée dans le plan focal de l'objectif. A cet effet, le tube porte-oculaire était remplacé par un tube de même calibre à l'extrémité duquel avait été adapté un châssis porte-plaques  $6\frac{1}{2} \times 9$  cm. La mise au point s'effectuait au moyen d'une crémaillère. La distance focale de l'objectif mesurée par la méthode de Cornu a été trouvée égale à 427 mm.  $2 \pm 1$  mm.

**Observation visuelle.** — Une lunette Steinheil de grossissement 10 pouvait être substituée à l'appareil photographique pour les réglages et l'observation visuelle.

**Rigidité de l'ensemble.** — L'ensemble du spectroscope interférentiel doit être d'une rigidité suffisante pour que les rotations de la lunette par rapport à la lame au cours d'une pose ne produisent pas sur la plaque des déplacements appréciables des franges. Cette condition a été réalisée en disposant lame et appareil d'observation sur un plateau de hêtre d'environ  $200 \times 45 \times 8$  cm., chargé de saumons de plomb et reposant sur une table par l'intermédiaire d'une vingtaine de tronçons de tubes de caoutchouc à vide orientés dans deux directions perpendiculaires : ce dispositif s'est trouvé assez efficace pour que, l'appareil étant situé au deuxième étage d'un bâtiment soumis à des trépidations assez violentes, celles-ci n'aient pas nui à la netteté des clichés obtenus.

**Vérification de la qualité des lames.** — J'ai d'abord vérifié que, l'appareil photographique ayant été mis au point sur l'infini, les lames donnaient séparément des franges nettes. J'ai fait cette vérification au moyen de la raie 4 358 du mer-

cure donnée par une lampe en verre peu poussée, et au moyen de la raie d'absorption du lithium elle-même. Je me suis assuré ensuite que les lames ne donnaient pas de fantômes en croisant les deux lames suivant le procédé classique : j'ai pu ainsi obtenir avec des poses de 12 heures des clichés montrant la structure fine de la raie 4358 et où aucun fantôme n'était visible.

**Réglage.** — Le diaphragme *d* (fig. 13) situé devant la flamme éclairante est percé d'une ouverture rectangulaire réglable d'environ  $10 \times 3$  mm. On règle la position de cette ouverture et celle du condenseur *C* de manière à former l'image de l'ouverture entre les deux jets, un peu au-dessus du diaphragme supérieur ; la lentille *l* est placée de manière à rendre parallèle les rayons provenant d'un point de la fente-source ; le nicol est mis en place (si l'on opère avec la lame en quartz) puis on dispose la lame de manière que son axe longitudinal soit parallèle au rayon moyen du faisceau. Ce réglage se fait dans le sens latéral en déplaçant le support de la lame à la main, dans le sens vertical en agissant sur les vis calantes par l'intermédiaire desquelles le support repose sur la plateforme qui forme le fond de la boîte de protection de la lame (la partie supérieure ayant été enlevée). Enfin on procède à la mise au point de l'appareil photographique en visant un objet très éloigné et examinant son image à la loupe sur un verre dépoli : l'achromatisme de l'objectif permet de faire cette mise au point en lumière blanche. L'appareil est alors mis en place derrière la lame, et la fente-source étant éclairée, on s'arrange pour que le centre du système de franges se trouve au centre du champ, et l'on substitue un châssis chargé au verre dépoli.

**Marche d'une expérience.** — L'appareil étant réglé, on introduit le creuset dans le four, le diaphragme est mis en place et le bouchon mastiqué. Puis on fait le vide et on

porte le four à la température que l'on s'est fixée préalablement. Quand elle est stationnaire, on allume la flamme éclairante et on découvre la plaque. Les plaques employées ont été des plaques panchromatiques de la maison Guilleminot qui m'ont donné de bons clichés avec des poses de 15 minutes. J'ai utilisé également avec succès des plaques spéciales sensibilisées au rouge, plus rapides que les plaques panchromatiques, et qui ont été aimablement mises à ma disposition par M. Calzavara, directeur de la Société des Produits Chimiques Purs. La plaque est ensuite développée, soit dans l'obscurité complète, soit à la lumière jaune après désensibilisation.

**Résultats.** — J'ai obtenu ainsi un assez grand nombre de clichés, à des températures variables allant de  $400^{\circ}$  à  $700^{\circ}$ , avec l'une ou l'autre lame : je n'ai pu opérer avec les deux lames croisées en raison de la longueur prohibitive des temps de pose qui auraient été nécessaires.

Si la température est inférieure à  $400^{\circ}$ , on observe sur les clichés la raie large émise par la source. Vers  $500^{\circ}$  apparaissent dans la raie d'émission, à peu près symétriquement par rapport à son centre, deux raies d'absorption très fines ; vers  $650^{\circ}$  outre ces deux premières raies élargies apparaît sur les clichés pris avec la lame de quartz une troisième raie d'absorption fine. L'examen des clichés montre que si l'on admet que la troisième raie se trouve par rapport aux deux premières du côté des grandes longueurs d'onde, elle est séparée de la plus voisine par un intervalle légèrement supérieur à celui qui sépare les deux premières, si on la suppose du côté des petites longueurs d'onde, c'est l'inverse qui est vrai. La première hypothèse s'accorde avec les résultats obtenus par d'autres auteurs ; d'autre part, des raisons théoriques la rendent plus vraisemblable. La lame de verre ne m'a pas permis d'obtenir des clichés où la troisième raie soit nettement visible : cela tient à ce que le champ de cette lame

diffère très peu de l'intervalle entre les composantes extrêmes, ce qui fait que la frange correspondant au satellite dans un ordre déterminé coïncide presque exactement avec celle qui correspond à la composante de petite longueur d'onde dans l'ordre immédiatement supérieur.

**Mesures.** — Pour obtenir la valeur des intervalles entre les différentes composantes, il faut appliquer la formule (3) donc mesurer les angles  $\alpha$  correspondant à ces composantes, dans un spectre d'ordre déterminé. La dispersion croissant quand  $\alpha$  diminue jusqu'à devenir théoriquement infinie pour  $\alpha = 0$ , il y a intérêt à opérer sur un spectre voisin du centre du champ ; mais au voisinage du centre, en même temps que les franges s'espacent elles deviennent floues, tant à cause de la largeur finie de chaque raie que par suite de l'importance plus grande que prennent alors les imperfections de la lame. C'est pourquoi j'ai utilisé les deuxième, troisième et quatrième spectres comptés à partir du centre. L'angle  $\alpha$  a été déterminé pour une composante en mesurant sur la plaque la distance  $2a$  qui sépare les deux franges symétriques correspondant à cette composante. Si  $f$  est la distance focale de l'objectif photographique, on a :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{f}$$

et comme l'angle  $\alpha$  est très petit, on peut prendre :

$$\alpha = \frac{a}{f}.$$

La mesure de  $a$  pourrait être faite directement au comparateur, mais le pointé du centre d'une frange manquerait de précision. C'est pourquoi j'ai utilisé le microphotomètre de MM. Lambert et Chalonge installé au Laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne <sup>(1)</sup>. J'ai obtenu à l'aide de cet

(1) Qu'il me soit permis de remercier ici mon camarade

appareil les courbes représentant les variations de la densité du cliché suivant une droite perpendiculaire à la direction des franges. La valeur de l'amplification des ordonnées s'obtient en traçant sur le cliché à l'aide d'une lame de rasoir deux traits rectilignes fins parallèles aux franges. Il y correspond sur l'enregistrement deux minima très aigus : le rapport de leur distance à la distance des traits mesurée directement sur le cliché au comparateur donne le rapport d'amplification. Il suffit ensuite de mesurer sur l'enregistrement la différence des abscisses des maxima correspondant aux franges symétriques données par une composante déterminée et de diviser cette distance par le rapport d'amplification pour avoir la valeur de la distance  $2\alpha$ . En fait on ne répète pas cette mesure pour les deux composantes dont on veut déterminer l'intervalle : on fait deux enregistrements distincts, le rapport d'amplification étant chaque fois aussi grand que possible, l'un qui embrasse l'ensemble des franges centrales et donne la valeur de  $2\alpha$  et par conséquent de  $\alpha$  pour la composante de grande longueur d'onde, l'autre amplifié dans un rapport plus grand, qui comprend seulement les franges correspondant à un ordre déterminé d'interférence (on utilise les franges du côté supérieur de la lame qui sont plus lumineuses). Ce dernier enregistrement donne la valeur de la différence  $\alpha - \alpha'$  des angles correspondant aux deux composantes étudiées d'où l'on déduit la valeur de  $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$  et, par la formule (3) la valeur de l'intervalle  $\lambda - \lambda' = \Delta\lambda$ .

**Distance des deux composantes principales.** — Entre un grand nombre de clichés pris à basse température et montrant seulement les deux composantes principales, j'ai choisi ceux où les franges se montraient les plus nettes et j'ai pu

Chalonge dont l'obligeance amicale a singulièrement facilité ma tâche.

faire ainsi cinq déterminations, trois en utilisant trois ordres successifs d'un cliché obtenu à l'aide de la lame de verre (fig. 15), deux sur un cliché obtenu à l'aide de la lame de quartz. Les résultats numériques trouvés sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

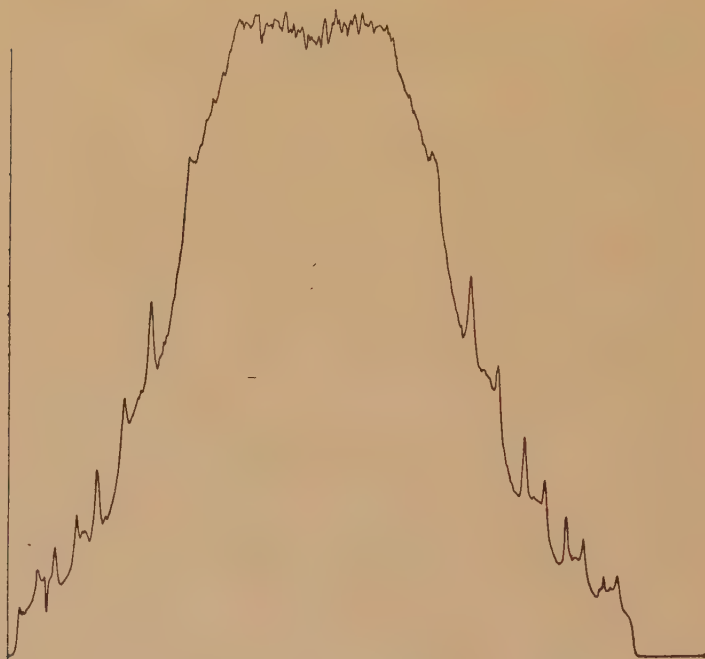


Fig. 15. — Enregistrement photométrique  
(lame de verre, température 500° environ).

|                                    | $\alpha$ | $\alpha - \alpha'$ | $\frac{\alpha + \alpha'}{2}$ | $\Delta\lambda'\bar{A}$ |
|------------------------------------|----------|--------------------|------------------------------|-------------------------|
| Lame en verre .                    | 0,02162  | 0,001393           | 0,02093                      | 0,1509                  |
| »                                  | 0,01856  | 0,001625           | 0,01774                      | 0,1492                  |
| »                                  | 0,01480  | 0,002112           | 0,01374                      | 0,1502                  |
| Lame en quartz .                   | 0,02458  | 0,001318           | 0,02392                      | 0,1501                  |
| »                                  | 0,02058  | 0,001577           | 0,01979                      | 0,1486                  |
| Valeur moyenne de $\Delta\lambda'$ |          |                    |                              | 0,1498                  |

Distance du satellite à la composante rouge du doublet principal. — Je l'ai déterminée au moyen de mesures faites sur un cliché obtenu à l'aide de la lame en quartz (fig. 16) et dont les résultats sont indiqués ci-dessous :

| $\alpha''$ | $\alpha'' - \alpha$ | $\frac{\alpha + \alpha''}{2}$ | $\Delta\lambda''$ |
|------------|---------------------|-------------------------------|-------------------|
| 0,01773    | 0,001955            | 0,01675                       | 0,156             |

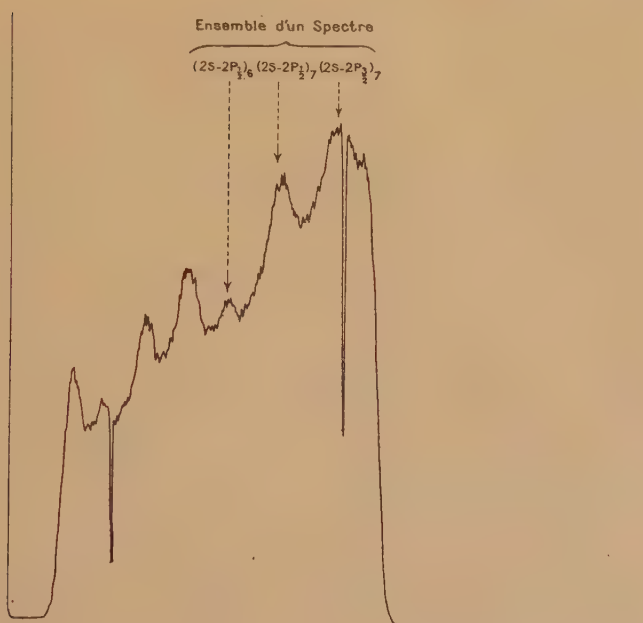


Fig. 16. — Enregistrement photométrique (détail) (lame de quartz, température 690°). Les deux minima très aigus correspondent aux traits repères tracés sur le cliché.

Corrections. Précision des mesures. — *Variation de l'intervalle apparent des deux raies d'absorption due à la largeur finie de la raie d'émission.*

Supposons d'abord que la répartition de l'énergie dans le faisceau lumineux avant le passage à travers le système

absorbant puisse être représentée en fonction de la longueur d'onde <sup>(1)</sup> par une parallèle à l'axe des longueurs d'onde. Nous pourrions adopter pour la fonction  $E(\lambda)$  qui détermine cette répartition une expression de la forme :

$$(9) \quad E = E_0 e^{-ce} - \left( \frac{\lambda - \lambda_a}{l_a} \right)^2$$

au voisinage de la longueur d'onde  $\lambda_a$  du centre de la raie d'absorption. S'il existe une deuxième raie d'absorption de longueur d'onde  $\lambda'_a$  assez éloignée de la première pour que  $\lambda'_a - \lambda_a$  soit grand devant les largeurs  $l_a$  et  $l'_a$  des deux raies, nous pourrions au voisinage de  $\lambda'_a$  adopter pour  $E$  une expression analogue où  $\lambda_a$  et  $l_a$  auront été remplacés par  $\lambda'_a$  et  $l'_a$ .  $E$  présentera deux minima aux longueurs d'onde  $\lambda_a$  et  $\lambda'_a$ , et leur intervalle  $\lambda'_a - \lambda_a$  sera l'intervalle des deux raies d'absorption.

Mais il en va autrement lorsque le faisceau ne comporte avant l'absorption qu'une raie ayant son centre à la longueur d'onde  $\lambda_e$  située par exemple entre  $\lambda_a$  et  $\lambda'_a$ . Alors l'expression (9) doit être remplacée par :

$$(10) \quad E = E_0 e^{-\left( \frac{\lambda - \lambda_e}{l_e} \right)^2} e^{-ce} - \left( \frac{\lambda - \lambda_a}{l_a} \right)^2$$

qui présente un minimum au voisinage de  $\lambda_a$ , à la longueur d'onde  $\lambda_0$  définie par :

<sup>(1)</sup> Comme il s'agit finalement de déterminer la position des minima d'éclairement de la plaque photographique, il faut employer la même variable, longueur d'onde ou fréquence, que dans l'expression de la dispersion; d'ailleurs, étant donné la petitesse des intervalles de longueur d'onde considérés il est ici indifférent d'employer l'une ou l'autre variable.

$$\left(\frac{dE}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} = E_0 e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_e}{l_e}\right)^2} e^{-c e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a}\right)^2}} \\ \left[ -2 \frac{\lambda_0 - \lambda_e}{l_e^2} + 2 \frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a^2} c e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a}\right)^2} \right] = 0$$

ou :

$$-\frac{\lambda_0 - \lambda_e}{l_e^2} + \frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a^2} c e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a}\right)^2} = 0.$$

Mais nous savons que  $l_e$  est grand devant  $l_a$  et  $\lambda_0 - \lambda_a$  petit devant  $l_a$ . Nous pouvons donc remplacer dans le premier terme  $\lambda_0$  par  $\lambda_a$  et dans le deuxième faire :

$$e^{-\left(\frac{\lambda_0 - \lambda_a}{l_a}\right)^2} = 1.$$

Alors :

$$\lambda_0 - \lambda_a = \frac{1}{c} \left(\frac{l_a}{l_e}\right)^2 (\lambda_a - \lambda_e).$$

Une expression analogue représente l'intervalle correspondant  $\lambda'_0 - \lambda'_a$  pour la deuxième raie. Ainsi dans le cas où  $\lambda_a < \lambda_e < \lambda'_a$  les deux déplacements sont de signes contraires, et l'intervalle  $\lambda'_0 - \lambda_0$  est supérieur à  $\lambda_a - \lambda'_a$ . Mais il est facile de voir que dans mes expériences la différence est négligeable. En effet le nombre  $c$  détermine le coefficient d'absorption à la longueur d'onde  $\lambda_a$  qui est égal à  $e^{-c}$ .  $c$  est dans mes expériences de l'ordre de 2, au moins pour les deux composantes principales ;  $\frac{l_a}{l_e}$  est supérieur à 10, l'augmentation relative de l'intervalle est ainsi inférieure à  $1/200^e$ . Dans le cas de la troisième composante, le déplacement est plus important, le coefficient  $c$  étant plus petit et l'intervalle entre la longueur d'onde  $\lambda''_a$  du centre de la raie et celle

du centre de la raie d'émission plus grand que les intervalles correspondants pour les deux composantes principales. Si l'on adopte pour  $c$  la valeur 0,5, et si l'on admet que l'on a sensi-

blement  $\frac{\lambda_a'' - \lambda_e}{\lambda_a'' - \lambda_e} = 3$ , ce qui résulte des résultats obtenus,

on trouve, en négligeant  $\lambda_0' - \lambda_a'$  devant  $\lambda_0'' - \lambda_a''$  que l'augmentation relative  $\frac{(\lambda_0'' - \lambda_0') - (\lambda_a'' - \lambda_a')}{\lambda_a'' - \lambda_a'}$  de l'intervalle  $\lambda_a'' - \lambda_a'$

a pour limite supérieure 3/100°.

Mais il faut remarquer qu'à l'endroit où se forme sur la plaque l'image d'un ordre déterminé  $k$  du satellite, s'y superpose l'image d'ordre  $k + 1$  du bord opposé de la raie d'émission : cette superposition d'une intensité qui croît à mesure qu'on s'éloigne du centre de l'image d'ordre  $k$  a pour effet de déplacer le minimum vers le centre ; elle diminue donc le déplacement calculé et peut même changer son signe. Si l'on admet que l'intervalle  $\lambda_a'' - \lambda_e$  est juste égal à la moitié du champ de la lame, on trouve que le déplacement total résultant des deux effets envisagés est :

$$\lambda_0'' - \lambda_a'' = (\lambda_a'' - \lambda_e) \frac{l_a''}{l_e} \frac{1}{c} \left[ 2 - e^{\left( \frac{\lambda_a'' - \lambda_e}{l_e} \right)^2 + c} \right],$$

soit si l'on suppose par exemple que :

$$\frac{\lambda_a'' - \lambda_e}{l_e} = 1, \quad c = 0,5, \quad \frac{l_a}{l_e} = \frac{1}{10},$$

$$\lambda_0'' - \lambda_a'' = (\lambda_a'' - \lambda_e) \times \frac{5}{100}.$$

*Correction due à la dispersion de la lame.* — La dispersion de la lame n'étant pas constante, les minima d'éclairement sur la plaque photographique ne correspondent pas exactement aux mêmes longueurs d'onde que les minima de la courbe de répartition de l'énergie dans le faisceau qui tombe

sur la lame. A la correction envisagée précédemment s'en ajoutera donc une autre dont nous allons maintenant déterminer l'ordre de grandeur. Les deux corrections étant très petites nous pouvons les considérer séparément. Nous allons donc supposer que dans le faisceau tombant sur la lame la répartition de l'énergie est représentée par l'expression (9), et nous allons chercher quelle est à la sortie de la lame la répartition de l'énergie en fonction de l'angle  $\alpha$ . Pour cela nous ferons l'hypothèse que la répartition de l'énergie dans un spectre quelconque en fonction de la longueur d'onde est la même que dans le faisceau incident. On peut d'ailleurs préciser cette hypothèse en admettant qu'on retrouve dans le spectre d'ordre  $k$  toute l'énergie de radiation transportée par les rayons qui à l'intérieur de la lame font avec la normale des angles compris entre les angles  $r$  et  $r + \Delta r$  qui correspondent aux limites du spectre considéré (1). L'intervalle angulaire  $\Delta r$  peut être considéré comme ne variant pas tant que  $\alpha$  reste petit : en effet il est déterminé par les conditions :

$$\begin{aligned} 2ne \cos r &= k\lambda \\ 2ne \cos (r + \Delta r) &= (k + 1)\lambda \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} -2ne \sin r \Delta r &= \lambda \\ \Delta r &= \frac{-\lambda}{2ne \sin r} = -\frac{\lambda}{2e \cos \alpha}, \end{aligned}$$

soit sensiblement  $\Delta r = -\frac{\lambda}{2e}$ . On peut donc admettre qu'aux différents spectres il correspond la même quantité d'énergie.

(1) Ceci suppose qu'après sa dernière réflexion à l'intérieur de la lame le rayon, qui va être ensuite diffusé à l'extrémité de la lame et finalement absorbé à la surface de la monture, est suffisamment affaibli pour qu'on puisse négliger l'énergie qu'il transporte : le raisonnement n'est donc pas valable pour les émergences trop rasantes.

Quoi qu'il en soit de ce dernier point, si  $E_1(\alpha)$  représente la répartition de l'énergie dans le faisceau émergent en fonction de l'angle  $\alpha$ , en supposant qu'il n'y ait pas superposition des spectres d'ordre successifs, nous devons avoir :

$$E_1(\alpha)d\alpha = E(\lambda)d\lambda,$$

$d\lambda$  étant la mesure du petit intervalle de longueurs d'onde qui correspond au petit angle  $d\alpha$  et la fonction  $E$  ayant l'expression (9), à un facteur numérique constant près.

D'où :

$$E_1 = E \frac{d\lambda}{d\alpha}.$$

Mais, d'après (2),  $\frac{d\lambda}{d\alpha}$  est proportionnel à  $\alpha$ . Les minima de  $E_1$  correspondront donc aux mêmes valeurs de  $\alpha$  que ceux de  $E\alpha$ , ou de :

$$J = \alpha e^{-ce^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_a}{l_a}\right)^2}}.$$

Désignons par  $\alpha_1$  et  $\lambda_1$  les valeurs de  $\alpha$  et de  $\lambda$  correspondant au minimum, elles satisfont à l'équation :

$$1 + 2\alpha_1 \left( \frac{d\lambda}{d\alpha} \right)_1 \frac{\lambda_1 - \lambda_a}{l_a^2} ce^{-\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_a}{l_a}\right)^2} = 0.$$

Posons  $\lambda = \lambda_c + K\alpha^2$ ,  $\lambda_c$  étant la longueur d'onde correspondant à  $\alpha = 0$  dans l'ordre  $k$ ; d'autre part  $\lambda_1$  étant très voisin

de  $\lambda_a$ , faisons  $e^{-\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_a}{l_a}\right)^2} = 1$ , l'équation devient :

$$1 + 4K\alpha_1^2 c \frac{\lambda_1 - \lambda_a}{l_a^2} = 0.$$

Mais  $K\alpha_1^2 = \lambda_1 - \lambda_c$  que nous pouvons dans notre équation confondre avec  $\lambda_a - \lambda_c$ ; nous avons donc en première approximation :

$$\lambda_1 - \lambda_a = \frac{-l_a^2}{4c(\lambda_a - \lambda_c)} ;$$

si nous opérons dans le troisième spectre compté à partir du centre, le rapport  $\frac{l_a}{\lambda_a - \lambda_c}$  est de l'ordre de  $1/30^{\circ}$ , ou inférieur; si  $c = 2$  :

$$\lambda_1 - \lambda_a = \frac{-l_a}{240} .$$

Ce déplacement est donc une fraction très petite de la largeur de la raie d'absorption, négligeable dans la mesure de l'intervalle des deux raies.

*Précision des mesures.* — Sur les enregistrements ayant servi à déterminer l'intervalle des deux composantes principales, il est facile de déterminer la distance des deux minima à moins de 0 mm. 2 près, cette distance étant d'environ 15 mm. L'erreur maximum correspondante serait de 0,002 Å., supérieure aux corrections envisagées ci-dessus, un peu inférieure au dixième de l'intervalle correspondant au pouvoir de résolution de la lame en quartz, à peu près égale au  $1/10^{\circ}$  du même intervalle pour la lame en verre. La concordance des résultats des différentes mesures permet d'affirmer qu'en fait ces erreurs fortuites n'atteignent pas 0,001 Å. Restent les corrections, dont l'importance n'est pas connue exactement, et l'erreur possible de  $1/400^{\circ}$  dans la détermination de la distance focale : on peut au total affirmer l'exactitude du résultat à 1 0/0 près. Quand à l'intervalle  $\lambda_a'' - \lambda_a'$  entre le satellite et la composante rouge du doublet principal, il est connu avec une précision moindre, tant à cause de l'importance relative plus grande des corrections que parce

qu'une seule mesure en a été faite : cette mesure comporte d'ailleurs à cause de la largeur plus grande des raies une incertitude plus considérable que chacune des mesures de l'intervalle des deux composantes principales. On peut au total affirmer que le résultat trouvé est exact à 5 o/o près.

**Intensité relative des deux composantes.** — L'examen des clichés obtenus montre que la composante rouge du doublet principal est moins intense que la composante bleue. Je n'ai pas fait de mesure précise du rapport de leurs intensités ; on peut l'admettre égal à  $1/2$  comme dans le cas du sodium.

Quant au satellite, il n'était pas possible de déterminer son intensité relative par une méthode photométrique à cause du recouvrement partiel des spectres successifs de la lame de Lummer. Mais si  $T$  et  $T'$  sont les températures auxquelles apparaissent respectivement la composante rouge du doublet principal et le satellite,  $p$  et  $p'$  les pressions correspondantes de la vapeur saturante du lithium, on peut admettre que le rapport des intensités des deux raies est l'inverse du rapport des pressions  $p$  et  $p'$ . Or c'est vers  $500^{\circ}$  que le doublet principal apparaît sur les clichés, et vers  $650^{\circ}$  qu'apparaît la troisième composante. La formule (39) (1<sup>re</sup> partie) permet de calculer le rapport des pressions de vapeur saturante à ces deux températures. Ce rapport est d'environ 13. On doit donc admettre que la troisième composante est treize fois moins intense que la composante rouge du doublet principal.

**Interprétation des résultats. Discussion théorique.** — Il n'est pas douteux que l'on doive adopter pour l'interprétation de la structure observée les conclusions de Schüller et Wurm. La figure 17 représente cette structure d'après mes résultats expérimentaux. Reste à expliquer théoriquement l'écart entre les raies du lithium 6 et celles du lithium 7. On sait que le problème de l'influence de la masse du noyau sur

la fréquence des raies spectrales a été résolu complètement dans le cas des hydrogénoïdes <sup>(1)</sup>. En désignant par  $R_\infty$  la valeur que prendrait la constante de Rydberg pour un atome hydrogénoïde dont le noyau aurait une masse infinie, sa valeur  $R$  pour un atome hydrogénoïde de masse  $M$  est :

$$R = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}},$$

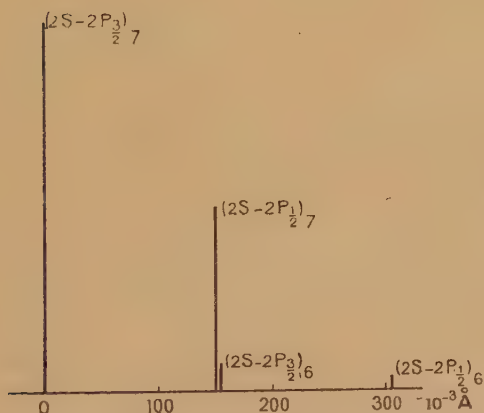


Fig. 17. — Schéma de la structure de la raie 6708 du lithium  
La raie  $(2S-2P_{3/2})_6$  est hypothétique.

où  $m$  représente la masse de l'électron : cette formule rend parfaitement compte des rapports numériques entre les fréquences des raies de l'atome d'hydrogène et celles de l'hélium ionisé. Mais elle ne peut s'appliquer au lithium qui possède trois électrons. L'intervalle entre les composantes correspondantes de la raie 6708 du lithium 6 et du lithium 7 calculé par cette méthode par Merton <sup>(2)</sup> serait de  $0,087 \text{ Å}$ ,

<sup>(1)</sup> Voir par exemple E. Bloch, l'ancienne et la nouvelle théorie des quanta, p. 83.

<sup>(2)</sup> MERTON, *loc. cit.*

résultat qui est en contradiction avec l'expérience. Hughes et Eckart <sup>(1)</sup> ont essayé de faire la théorie de l'effet du mouvement du noyau sur les spectres du lithium par les méthodes de la mécanique ondulatoire en faisant l'hypothèse que la fonction d'onde pour un atome quelconque est un polynôme de fonctions hydrogénoïdes, chacune correspondant à une charge nucléaire différente déterminée par une méthode proposée par Eckart <sup>(2)</sup>. Ils arrivent à la conclusion qu'à l'effet normal qui correspondrait à la même différence des masses des noyaux pour un atome hydrogénoïde s'ajoute un « effet spécifique » qui pour la raie 6 708 serait d'après leurs calculs de  $0,036 \text{ \AA}$ ; l'écart total serait ainsi de  $0,123 \text{ \AA}$ . Ils expliquent la différence entre ce nombre et leur résultat expérimental en disant que cette différence est de l'ordre de la largeur de la structure due au spin du noyau du lithium 7 qu'ils supposent égal à  $1/2$ . Mais l'examen des clichés que j'ai obtenus montre que si une structure hyperfine existe, les différentes composantes qu'elle comporte ont entre elles des intervalles inférieurs à ceux ( $0,03 \text{ \AA}$ . à  $0,04 \text{ \AA}$ .) qu'invoquent Hughes et Eckart. Ainsi la différence entre le résultat expérimental et le résultat de la théorie de Hughes et Eckart dépasse nettement les erreurs d'expérience; une théorie plus correcte est nécessaire pour représenter d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux.

En ce qui concerne les intensités relatives, elles fournissent une évaluation de l'abondance relative des deux isotopes, le rapport des nombres d'atomes de l'isotope 7 et de l'isotope 6 devant être égal au rapport des intensités des raies correspondantes : mes observations conduiraient au nombre 13 comme valeur de ce rapport. Ce résultat est très différent de celui trouvé par Van Wijk et van Kœve-

(1) HUGHES et ECKART.

(2) ECKART, *Phys. Rev.*, 36 (1930), p. 149.

ringe <sup>(1)</sup> dans l'étude du spectre de bandes, qui est de 7,2 ; il diffère aussi notablement du nombre obtenu par Aston <sup>(2)</sup> au moyen du spectrographe de masse (10,2). Il est en bon accord avec le nombre calculé en admettant que la masse atomique est 6,94 et les masses des deux isotopes 7,012 et 6,012 <sup>(3)</sup>, mais on ne peut tirer aucune conclusion sûre de cet accord qui doit être considéré comme fortuit, l'évaluation que j'ai faite de l'intensité relative des raies n'étant qu'une première et grossière approximation.

<sup>(1)</sup> VAN WIJK et VAN KØEVERINGE, *Proceedings of London A.*, **132** (1931), p. 98.

<sup>(2)</sup> ASTON, *Nature* **128** (1931), p. 149.

<sup>(3)</sup> ASTON, *Proceedings of London, A.*, **115** (1927), p. 509.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans ce travail j'ai montré qu'une méthode dérivée de la méthode d'effusion de Knudsen permettait de mesurer de faibles tensions de vapeur, en utilisant les jets atomiques, dont j'ai en outre discuté théoriquement certaines propriétés et certaines applications. Appliquant cette méthode au lithium, j'ai pu effectuer des mesures de sa tension de vapeur saturante dans un intervalle d'environ  $100^{\circ}$  et en déduire une valeur de sa chaleur de vaporisation. J'ai montré de plus que la méthode des jets atomiques pouvait permettre l'étude des propriétés optiques de la vapeur de lithium, dont j'ai ainsi pu observer la résonance optique. Etudiant enfin la structure de la raie 6708, j'ai confirmé l'existence d'une troisième composante attribuable à l'isotope 6 du lithium ; j'ai déterminé avec précision la position de cette composante et donné une mesure approchée de son intensité relative.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure. C'est pour moi un agréable devoir de dire ici ma gratitude à M. Abraham, Directeur du Laboratoire, et à M. E. Bloch, qui a orienté mes recherches, pour les facilités de travail qu'ils m'ont procurées et pour les conseils et les encouragements que j'ai trouvés près d'eux. Je suis heureux de pouvoir remercier également M. A. Cotton pour l'intérêt bienveillant avec lequel il a suivi mes recherches. Enfin je dois de sincères remerciements au personnel du Laboratoire dont le dévouement a facilité mon travail.

---

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'Effet Raman dans les cristaux**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 novembre 1931.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLÉTY.





